ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Leipzig, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRÜHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MERCZYNSKI-St. Petersburg, L. MEYER-Tübingen, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Riga, WEGSCHEIDER-Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND C. DRUCKER

---

116. BAND, 1./2. HEFT

MIT 16 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1925.

Inhalt.

Seite

Richard Labes, Spezifische elektrokinetische Wechselbeziehungen zwischen Bodenkörpern verschiedener chemischer Zusammensetzung und den Elektrolyten der mit ihnen in Berührung befindlichen Lösungen. (Mit 6 Figuren im Text) 1

Robert Andrews Millikan, Elektron und Lichtquantum vom experimentellen Standpunkt. Nobel-Vortrag, gehalten zu Stockholm am 23. Mai 1924. (Mit 6 Figuren im Text 65

Leonid Andrussow, Über die thermische Dissoziation des Calciumkarbonats und die Differentialmethode. II. (Mit 3 Figuren im Text) 81

Adolph J. Rabinowitsch, Über die Elektrolytkoagulation der Kolloide. I. Arsentrisulfidsole und Bariumchlorid 97

W. Plotnikoff, Die elektrische Leitfähigkeit von Kaliumjodid in Brom-Jodlösungen. (Mit 3 Figuren im Text) 111

J. J. van Laar, Über die van der Wahlsche Zustandsgleichung. (Anlässlich eines Aufsatzes von Herrn Berger) 119

A. Balandin, Kontraktionskonstanten und Affinität fester Verbindungen 123

L. Michaelis und *M. Mizutani*, Die Dissoziation der schwachen Elektrolyte in wässerig-alkoholischen Lösungen. (Mit 1 Figur im Text) 135

Bücherschau.

Paul Walden, Chemie der freien Radikale, Entwicklungsgang und gegenwärtiger Zustand der Lehre von den freien Radikalen. II. Band 160

Rotierende Öl-Luftpumpe D. R. P.

Pfeiffer's

Hochvacuum-Pumpen D. R. P.

Stündl. Saugleistung bis 120 cbm.
Vacua bis 1 1000000 mm Hg.

*

Photometer
Funkeninduktoren
Schnellviskosimeter D. R. P.

*

Quecksilber-Dampfstrahl-Pumpen

Ganz aus Stahl — D. R. P. angemeldet

Vgl. Techn. Physik, 1922, Heft 12 — Physikalische Zeitschr. pag. 483

ARTHUR PFEIFFER, WETZLAR 14

Spezifische elektrokinetische Wechselbeziehungen zwischen Bodenkörpern verschiedener chemischer Zusammensetzung und den Elektrolyten der mit ihnen in Berührung befindlichen Lösungen.

Von

Richard Labes.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 2. 25.)

I. Theoretischer Teil.

Ladet sich durch ungleiche Verteilung positiver und negativer Elektrizität zwischen einer Flüssigkeit (Phase I) und einer mit ihr in Berührung befindlichen anderen Phase (Phase II) die eine Phase positiv, die andere negativ auf, so sind die Hauptbedingungen für elektrokinetische Vorgänge gegeben. Es sucht sich bekanntlich „elektrokinetisch" in einem von aussen angelegten elektrischen Felde die positiv aufgeladene Phase nach dem negativen Pol, die negativ aufgeladene Phase nach dem positiven Pol des Feldes zu bewegen. Ist die zweite Phase starr und unbeweglich, wie z. B. eine Glaskapillare oder ein poröses Diaphragma, dessen Kapillaren mit der Flüssigkeit (Phase I) gefüllt sind, so zeigt sich die elektrokinetische Bewegung nur an der Flüssigkeit, die je nach ihrer Ladung elektroendosmotisch dem Kapillarausgang zuströmt, der mit dem ungleichnamigen Pol des äusseren elektrischen Feldes verbunden ist. Ist die zweite Phase dagegen fein suspendiert in der Flüssigkeit verteilt, wie etwa ein Suspensionskolloid, so zeigt sich die elektrokinetische Bewegung auch an der zweiten

Phase, indem sich die suspendierten Teilchen „kataphoretisch“ [1]) in der entgegengesetzten Richtung bewegen als die Flüssigkeit, in der sie schwimmen. Presst man unter Druck durch eine auf obige Weise gegen die Flüssigkeit positiv (bzw. negativ) aufgeladene Kapillare, die entgegengesetzt dazu negativ (bzw. positiv) geladene Flüssigkeit hindurch, so erhalten wir die dritte Erscheinungsform, in der sich elektrokinetische Vorgänge zu zeigen pflegen[2]). Die ausströmende Flüssigkeit transportiert nämlich ihre negativen (bzw. positiven) Ladungen zum Kapillarausgang. Diese nach dem Kapillarausgang zu hydrodynamisch angereicherte Elektrizität wird zur Ursache eines in der entgegengesetzten Richtung fliessenden elektrischen Stromes, dessen elektromotorische Kraft („Das Strömungspotential“) naturgemäss zunimmt, erstens mit der Schnelligkeit der Flüssigkeitsströmung, zweitens mit der Stärke der Aufladung von Flüssigkeit und Kapillarwand. Es ist daher auch mit dieser elektrokinetisch bedingten elektromotorischen Kraft ein weiteres Hilfsmittel gegeben, um die Stärke der aufladenden Anionen- bzw. Kationenwirkung zu messen.

Haben die in der Lösung befindlichen fein zerteilten, elektrisch aufgeladenen Körper ein höheres spez. Gewicht, so dass sie schnell in der Lösung nach unten sinken, so transportieren sie ihre elektrische Beladung abwärts, und es entsteht dadurch ein aufwärts gerichteter elektrischer Rückstrom der Ladungen, dessen elektromotorische Kraft ebenfalls gemessen werden konnte[3]).

[Eine allgemeine Darstellung der einschlägigen Verhältnisse findet man in dem allgemeinen Lehrbuch der Kapillarchemie von H. Freundlich und auch in der Darstellung von Smoluchowsky[4])].

Bei allen Formen der Elektrokinese entstehen dadurch, dass sich eine Phase an der anderen vorbeibewegt, zwischen den sich gegeneinander verschiebenden Volumelementen der Flüssigkeit Reibungskräfte, die den Bewegungszustand der einzelnen Volumelemente zu beeinflussen suchen. In beiden Phasen sammeln sich die entgegengesetzten elektrischen Ladungen in den der Berührungsfläche benach-

[1]) Svedberg und Anderson, Kolloidzeitschr. **24**, 156 (1919); Ellis, Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 321 (1911); Powis, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 91 (1915); Burton, Phil. Mag. (6) **17**, 583 (1909); Cotton und Mouton, Compt. rend. **138**, 1504 (1904); Coehn, Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 653 (1909); Stegmann, Kolloidzeitschr. **27**, 37 (1920).

[2]) Kruyt, Kolloidzeitschr. **22**, 81 (1918); Freundlich und Rona, Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wiss.

[3]) Billiter, Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 638 (1902); **15**, 439 (1909).

[4]) Smoluchowsky in Grätz, Handb. d. Elektr. u. d. Magn. II.

barten Volumelementen in Form einer Doppelschicht an und bilden die Angriffspunkte der elektrischen Kräfte des äusseren Feldes, das die Ursache eines elektrischen Stromes J ist, der das System vom positiven zum negativen Pol durchfliesst. Infolge der Verteilung der positiven und negativen Ladungen in der Doppelschicht lagert sich über dieses Feld noch ein zweites, das Feld des Phasengrenzpotentiales, d. h. der Spannung φ, die in der Richtung der Kraftlinien, welche von den positiven Ladungen der einen Phase ausgehend, senkrecht durch die Berührungsfläche den negativen Ladungen der anderen Phase, also ihren Endpunkten $\left(\text{mit der Dichte } -\frac{d\varphi}{dx} = q\right)$ zustreben, stetig abfällt. In dem von freien elektrischen Ladungen freien Inneren der Phasen I und II hat dieses Potential die konstanten Werte φ(I) bzw. φ(II). Die Differenz der Potentialwerte $\varphi(\text{I}) - \varphi(\text{II})$, der Nernstsche Potentialsprung, ist die Arbeit

$$\int_{\text{I}}^{\text{II}} \cdot q \cdot dx = \int_{\text{II}}^{\text{I}} d\varphi,$$

die man bei allen Vorgängen misst, bei denen die Einheit der Elektrizitätsmenge aus dem Innern der I. Phase in das Innere der II. Phase gegen die Feldstärke q transportiert wird. $q = -\frac{d\varphi}{dx}$, der negative Differentialquotient des Potentials φ, also die Feldstärke ist dabei nichts anderes als die Dichte der Kraftlinien, die in der Richtung zu- oder abnehmenden Abstands x von der Berührungsfläche senkrecht zu ihr orientiert sind. Innerhalb der Doppelschicht sind die einzelnen einander gegenüberstehenden entgegengesetzt freien Ladungen, je nach dem Vorzeichen, Ursachen der Entstehung von je $\frac{4\pi}{D}$ neuer oder der Neutralisation alter Kraftlinien, also Ursachen einer Änderung der Kraftliniendichte q, so dass nach der Potentialtheorie gilt:

$$\frac{dq}{dx} = \frac{4\pi}{D} \cdot \varrho,$$

wenn ϱ die Zahl der freien elektrischen Ladungen in der Volumeinheit ist. D ist die Dielektrizitätskonstante. Wegen $q = -\frac{d\varphi}{dx}$ ergibt sich also

$$-\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{4\pi}{D} \cdot \varrho$$

(dabei ist vorausgesetzt, dass der Krümmungsradius der Berührungsfläche gegenüber der Dicke der Doppelschicht gross ist, so dass letztere

sich angenähert als eben auffassen lässt und man das infolgedessen nur geringe Auseinanderweichen der senkrecht auf der Berührungsfläche stehenden Kraftlinien bei der Durchsetzung der sehr dünnen Doppelschicht vernachlässigen kann. — Ein stärkeres Auseinanderstrahlen der Kraftlinien wäre nämlich eine zweite Ursache der Änderung der Kraftliniendichte und würde obige vereinfachte Form der Gleichung der Quellen des Kraftlinienflusses nicht erlauben.) Es ist also das Potential φ auch für die Dichte der freien elektrischen Ladungen in den Volumelementen der Doppelschicht charakteristisch und somit auch massgebend für die Kraft, mit der das äussere elektrische Feld auf die einzelnen Volumelemente wirkt.

Aus Reibungskräften und elektrischen Kräften sowie eventuell den hydrostatischen Druckkräften, die auf die Volumelemente der Flüssigkeit wirken, lässt sich also ihr Bewegungszustand berechnen, wie es bereits von Helmholtz geschehen ist[1]). In allen Erscheinungsformen der Elektrokinese lässt sich dabei die Rolle der Elektrizitätsverteilung zwischen beiden Phasen eindeutig durch das Potential φ ausdrücken. Es handelt sich dabei aber nicht um die Grösse $\varphi(\mathrm{I}) - \varphi(\mathrm{II})$; es haftet nämlich bei der elektrokinetischen Verschiebung beider Phasen gegeneinander ein Teil der Flüssigkeit (also von Phase I) wie eine feste Haut (mit den in dieser Haut befindlichen elektrischen Ladungen) der Phase II an, und macht deren Bewegungszustand mit. Infolgedessen bestimmen die elektrischen Kräfte des äusseren Feldes, die auf die freien elektrischen Ladungen der Flüssigkeitshaut wirken, nicht den Bewegungszustand der Phase I, sondern den Bewegungszustand der Phase II. Aus diesem Grunde sind für den Bewegungszustand der Flüssigkeit nur die freien Ladungen zu berücksichtigen, die diese Phase I in der Doppelschicht bis zu der Grenze zwischen der beweglichen Flüssigkeit und der an Phase II festhaftenden Flüssigkeitshaut trägt, deren Dicke h sei. Dem entsprechend ist für die Elektrokinese nicht die Potentialdifferenz $\varphi(\mathrm{I}) - \varphi(\mathrm{II}) = \varepsilon$ zwischen dem Inneren von Phase I und Phase II, sondern die Differenz $\varphi(\mathrm{I}) - \varphi(h) = \zeta$ der Potentiale von dem Inneren der Flüssigkeit bis zu der Grenze der festhaftenden Haut massgebend. Je nach der Art der Elektrizitätsverteilung in der Doppelschicht kann der Unterschied zwischen der Potentialdifferenz $\varepsilon = \varphi(\mathrm{I}) - \varphi(\mathrm{II})$ und der elektrokinetisch massgebenden Potentialdifferenz $\varphi(\mathrm{I}) - \varphi(h) = \zeta$,

[1]) Helmholtz, Wied. Ann. **7**, 337 (1879); Lamb, Phil. Mag. (5), **25**, 52 (1888); Perrin, Journ. d. Chim. Phys. **2**, 601 (1904); Coehn, Ann. d. Physik (4), **36**, 777 (1909); Smoluchowski in Grätz, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus; Freundlich, Lehrbuch der Kapillarchemie.

auf dessen Bedeutung besonders Freundlich zuerst hingewiesen hat, grösser oder kleiner sein. Ja, ε und ζ können sogar ein entgegengesetztes Vorzeichen haben[1]). Für den Fall der elektroendosmotischen Flüssigkeitsbewegung in Kapillaren oder von kapillaren Poren durchsetzten Diaphragmen gilt

$$M = J \frac{\sigma \cdot D}{4 \pi \eta} (\varphi(\mathrm{I}) - \varphi(h))$$

wenn M die durch das Diaphragma bzw. die einzelne Kapillare in der Zeiteinheit transportierte Flüssigkeitsmenge, J die Intensität des durch das Diaphragma, d. h. die Gesamtheit seiner Poren bzw. die einzelne Kapillare fliessenden elektrischen Stromes, σ der spez. elektrische Widerstand der Flüssigkeit und η die Viskosität derselben ist. D ist die Dielektrizitätskonstante.

Allgemeines über die Ursachen für die Entstehung der elektrokinetischen Doppelschicht.

Eine Elektrizitätsverteilung zwischen zwei Phasen in Form einer Doppelschicht kann infolge verschiedener Ursachen zustande kommen.

Sind feste oder flüssige Phasen in Berührung mit einem reinen Lösungsmittel, so gilt im allgemeinen die Coehnsche Regel[2]): Phasen mit höherer Dielektrizitätskonstante werden positiv elektrisch geladen gegen Phasen mit niederer Dielektrizitätskonstante.

Werden dem Lösungsmittel (Phase I) Elektrolyte zugesetzt, so können verschiedene Kräfte die Verteilung der Anionen und Kationen zwischen Phase I, Phase II und der Berührungsschicht regulieren und so unter Umständen eine elektrokinetisch nachweisbare Aufladung beider Phasen hervorrufen.

Beherrschen Adsorptionskräfte die Erscheinungen, so wird bei grösserer Adsorbierbarkeit des Anions die an Phase II haftende Flüssigkeitshaut durch stärkere Anreicherung der Anionen negativ geladen, und zwar desto stärker, je mehr die Adsorbierbarkeit des Anions überwiegt.

Dagegen bleibt ein Überschuss der Kationen in der übrigen Flüssigkeit der Phase I zurück, so dass diese elektrokinetisch sich als positiv geladen erweist, und zwar desto stärker, je stärker die Anionen ihrer Adsorbierbarkeit entsprechend sich in die an Phase II fest haftende Flüssigkeitshaut entfernt haben. Ordnet man gleichwertige Anionen

[1]) Freundlich und Rona, Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wiss. 1920.

[2]) Coehn und Raydt, Ann. d. Physik (4) **30**, 777 (1909); Smoluchowski in Grätz, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus II, 403 (1914).

ihrer Adsorbierbarkeit nach in eine Reihe, so steigt die Fähigkeit, die Phase II elektrokinetisch negativ zu machen, mit der Adsorbierbarkeit des Anions. Vergleicht man verschiedenwertige Anionen gleicher Adsorbierbarkeit, so sind die höher wertigen Anionen elektrokinetisch wesentlich wirksamer als die niederwertigen, weil sie eine grössere Anzahl elektrischer Ladungen mitführen. Infolge der Eigenschaft der Adsorptionsisothermen [1]) zeigt sich diese Rolle der verschiedenen Wertigkeit bei der elektrokinetischen Wirksamkeit der Ionen ausserordentlich stark (Hardysche Regel). Wählt man als Phase I immer eine wässerige Lösung, so zeigt sich im allgemeinen die Reihenfolge der Adsorbierbarkeit der Anionen mehr oder weniger unabhängig von der chemischen Natur der Phase II. Dem entsprechend erweist sich auch in allen Systemen, in denen als Phase I eine wässerige Lösung gewählt ist, die Reihenfolge der elektrokinetischen Wirksamkeit der Anionen als relativ unabhängig von der Wahl der Phase II, vorausgesetzt, dass die Adsorptionskräfte die Erscheinungen im wesentlichen bestimmen. Das Entsprechende gilt für die positiv aufladende Wirkungsfolge adsorbierbarer Kationen. Bei der weitaus grössten Zahl der elektrokinetischen Untersuchungen blieb tatsächlich die relative elektrokinetische Wirksamkeit bei Kationen und Anionen im wesentlichen unabhängig von der Wahl der Phase II [2]).

Ausser den Adsorptionskräften können aber noch eine ganze Reihe anderer Kräfte Ursachen einer elektrischen Doppelschicht zwischen zwei Phasen werden. So kann eine gegenseitige Aufladung zweier Phasen an ihrer Berührungsfläche durch Elektrolyte zustande kommen aus folgenden Ursachen:

1. Infolge der Verschiedenheit des Lösungsdruckes [3]), mit dem die Anionen und Kationen eines Salzes oder die Kationen eines Metalles in die Lösung (Phase I) überzugehen bestrebt sind und von dem Gegendruck, den ihnen die entsprechenden Ionen in der Lösung ihrer dortigen Konzentration gemäss entgegensetzen. Bei dem Metall führt dieser Lösungsdruck, mit dem die Metallatome unter Zurücklassung ihrer

[1]) Freundlich, Lehrbuch der Kapillarchemie.

[2]) Perrin, Journ. d. Chim. Physic. 2601, 1904. Eine übersichtliche Darstellung der diesbezüglichen Literatur findet sich im Lehrbuch von Freundlich. Man vgl. auch besonders die Arbeit von Freundlich und Rona, Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wiss. 1920, in denen die Bedeutung von Adsorption und Nernstscher Lösungstension auch experimentell untersucht wurde. Auf die Bedeutung des Lösungsdruckes für elektrokinetische Vorgänge hat auch Elissafoff hingewiesen.

[3]) Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie; Haber, Ann. d. Physik (4) **26**, 927 (1908); Michaelis, Dynamik der Oberflächen.

negativen Elektronen als Kationen in die Lösung überzugehen bestrebt sind, zu einer negativen Aufladung, wenn er grösser ist als der ihm entgegenwirkende osmotische Partialdruck der zugehörigen Metallionen in der Lösung. Im anderen Falle kommt positive Aufladung zustande.

Beim Salz liegen die Verhältnisse folgendermassen: es hat sowohl sein Anion wie sein Kation seiner Lösung gegenüber einen bestimmten Lösungsdruck, mit dem es in die Lösung überzugehen bestrebt ist. Seine bereits gelösten oder von vornherein in Lösung befindlich gewesenen Kationen und Anionen suchen ihrerseits in das Salz zurückzudrängen, und ihm ihre jeweilige Ladung zu erteilen. Je nach den Versuchsbedingungen kann einer von diesen Vorgängen überwiegen, indem entweder die Kationen der Lösung das Salz positiv, oder die Anionen es negativ aufladen.

2. Durch einen entsprechenden Mechanismus kann sich bei Verschiedenheit der Verteilungskoeffizienten der Anionen und der Kationen zwischen zwei Phasen auch hier eine solche elektrokinetisch wirksame Doppelschicht herausbilden[1]). Es hängen also in diesen Doppelschichten ungleiche Elektrolytverteilung und ungleiche Elektrizitätsverteilung wechselseitig miteinander zusammen. Um für die experimentellen Untersuchungen, die auf spezifische, also von der Natur der Phase II abhängige elektrokinetische Wechselwirkungen ausgehen, bessere Anhaltspunkte zu haben, erscheint es angebracht, in einem folgenden Abschnitt das aus allen diesen Kräften sich ergebende Bild der Doppelschicht eingehender zu diskutieren.

Das Bild der elektrischen Doppelschicht[2]).

In allen diesen Fällen ist die entgegengesetzte Aufladung beider Phasen die Ursache der Entstehung von elektrischen Kraftlinien, die senkrecht die Berührungsfläche durchsetzen. Durch Flächen parallel zur Phasenberührungsfläche sei die Doppelschicht in Schichten von der Dicke dx und dem jeweiligen Abstand x von der Grenzfläche zerlegt gedacht. Alle Volumenelemente einer solchen Schicht stehen also unter den gleichen physikalischen Bedingungen und zeigen daher untereinander für jede einzelne Ionengattung die gleiche Konzentration, sie werden ausserdem von der gleichen Kraftliniendichte (der Feldstärke

[1]) Beutner, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 94 (1917); **19**, 476 (1913); Loeb und Beutner, Biochem. Zeitschr. **59**, 195 (1915); Baur, Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 81 (1916).

[2]) Gouy, Compt. rend. **149**, 654 (1909); Chapman, Phil. Mag. **25**, 475 (1913); Herzfeld, Physik. Zeitschr. **21**, 28 (1920); Otto Stern, Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 508 (1924).

$q = -\frac{d\varphi}{dx}$) senkrecht zur Schichtfläche durchsetzt und haben untereinander den gleichen Wert $\varphi(x)$ des Potentiales φ der Doppelschicht. Es sind daher alle physikalischen und chemischen Grössen eindeutige Funktionen des Schichtabstandes x. Angenommen: es seien zwei Arten Kationen vorhanden. Ihre Konzentrationen in der Schicht x seien z und u, ihre Wertigkeiten $+n_z$ und $+n_u$. Ferner seien zwei Arten Anionen vorhanden mit den Konzentrationen v und w, den Wertigkeiten $-n_v$ und $-n_w$. Betrachten wir einen Abschnitt unserer Schicht x mit der Dicke dx, dessen Grundfläche den Flächeninhalt 1 hat, so ergibt sich sein Volumeninhalt $= dx$. Die molare Anzahl der in diesem Schichtabschnitt enthaltenen Kationen ist dann $z \cdot dx + u \cdot dx$, die Anzahl der an ihnen haftenden positiven elektrischen Ladungen ist dann $n_z \cdot F \cdot z \cdot dx + n_u \cdot F \cdot u \cdot dx$, wenn F die einem Grammäquivalent Ionen anhaftende Elektrizitätsmenge ist. Entsprechend haftet den Anionen unseres Schichtabschnittes die negative Elektrizitätsmenge $n_v \cdot F \cdot v \cdot dx + n_w \cdot F \cdot w \cdot dx$ an. Die Differenz

$$\{n_z z + n_u \cdot u - (n_v \cdot v + n_w \cdot w)\}\, F \cdot dx = \varrho \cdot dx$$

stellt dann den Überschuss der positiven über die negative Elektrizität dar, d. h. die Zahl $\varrho \cdot dx$ der freien nicht neutralisierten positiven in unserem Schichtabschnitt dx vorhandenen elektrischen Ladungen. Jede dieser ist die Quelle von $\frac{4\pi}{D}$ neuen Kraftlinien, so dass (nach der Potentialtheorie) die Zahl x der in unseren Schichtabschnitt eintretenden Kraftlinien beim Austritt derselben durch die andere Schichtfläche um

$$dq = \varrho \cdot dx \cdot \frac{4\pi}{D}$$

gewachsen ist.

Es ergibt sich also die Gleichung

$$\frac{dq}{dx} = \{n_z \cdot z + n_u \cdot u - (n_v \cdot v + n_w \cdot w)\} \cdot F \cdot \frac{4\pi}{D} = -\frac{d^2\varphi}{dx^2}. \quad \text{(I)}$$

Es sucht nun die Feldstärke q die positive Elektrizität mit ihren Trägern, den Kationen, in Schichten grösseren Abstandes x von der Berührungsfläche wegzutreiben (vorausgesetzt, dass q ein positives Vorzeichen hat) und so in der Richtung auf entferntere Schichten die Konzentration derselben anzureichern; dies geschieht mit einer Kraft, die der den Kationen anhaftenden Elektrizitätsmenge proportional ist. Auf die Gesamtheit der Kationen $z \cdot dx$ des Schichtabschnittes wirkt also erstens die elektrische Kraft

$$q \cdot n_z \cdot z \cdot F \cdot dx.$$

Ist es zu Konzentrationsunterschieden dx zwischen zwei benachbarten Schichten gekommen, so sucht die entstehende osmotische Partialdruckdifferenz $dz \cdot RT$ diese Unterschiede wieder rückgängig zu machen. Es resultiert also auf diese Kationen des Schichtabschnittes die Druckkraft

$$- dz \cdot RT.$$

Sind die betrachteten Kationen Adsorptionswirkungen unterworfen und sei die Grösse der Adsorptionskraft, die ein Mol der Kationen z im Abstande x nach der Berührungsfläche zu treiben sucht $-f_z(x)$, so resultiert auf unsere Kationen eine dritte Kraft

$$- z \cdot f_z(x) \cdot dx.$$

Das Integral $\int f_z(x) \cdot dx$ (das Adsorptionspotential) bezeichnen wir mit $\psi_z(x)$, so dass $f_z(x) = + \frac{d\psi_z}{dx}$ wird. Die Konzentration z der betrachteten Kationen in unserer Schicht stellt sich erst dann auf ihren endgültigen Wert ein, wenn die drei Kräfte, die auf die Kationen wirken, sich gegenseitig die Wage halten. Es muss also gelten:

$$dz \cdot RT = + n_z \cdot F \cdot z \cdot q \cdot dx - z \cdot f_z(x) \cdot dx.$$

Umgeformt

$$\frac{dz}{z} = \frac{+ n_z \cdot F}{RT} \cdot q \cdot dx - \frac{1}{RT} \cdot f_z(x) \cdot dx. \qquad \text{(II)}$$

Ebenso gilt für die anderen analogen Kräften unterworfenen Ionen (für die negativ geladenen Ionen hat natürlich die Feldstärkenwirkung das entgegengesetzte Richtungsvorzeichen):

$$\frac{du}{u} = \frac{+ n_u \cdot F}{RT} \cdot q \cdot dx - \frac{1}{RT} f_u(x) \cdot dx, \qquad \text{(III)}$$

$$\frac{dv}{v} = \frac{- n_v \cdot F}{R \cdot T} \cdot q \cdot dx - \frac{1}{RT} \cdot f_v(x) \cdot dx, \qquad \text{(IV)}$$

$$\frac{dw}{w} = \frac{- n_w \cdot F}{RT} \cdot q \cdot dx - \frac{1}{RT} \cdot f_w(x) \cdot dx. \qquad \text{(V)}$$

Wählt man als untere Grenze der Integration eine Schicht x_{I_i} im Innern der Phase I, von der ab (phaseneinwärts) die Konzentrationen und Potentiale konstante Werte erhalten[1]) (also eine Schicht ausserhalb des Bereiches der Doppelschicht, in der keine Druck-, Adsorptions- und elektrische Kräfte mehr herrschen), so ergibt sich aus Gleichung (II)

[1]) x_{II_i} ist der entsprechende Schichtabstand in Phase II. In den Fällen, in denen wie bisher nur von Phase I gesprochen wird, wird statt x_{I_i} das kürzere Zeichen x_i verwendet werden, wobei stillschweigend vorausgesetzt ist, dass Phase I gemeint ist. Entsprechendes gilt für die Zeichen z_i; u_i; v_i und w_i.

$$\left(\text{wegen } q = -\frac{d\varphi}{dx} \text{ und } f(x) = \frac{d\psi}{dx}\right):$$

$$\frac{dz}{z} = d\ln z = -\frac{+n_z \cdot F}{RT} \cdot d\varphi - \frac{1}{RT} \cdot d\psi_z \text{ [1]},$$

$$\ln \frac{z}{z_i} = \frac{+n_z \cdot F}{RT} (\varphi(x_i) - \varphi(x)) + \frac{1}{RT} (\psi_z(x_i) - \psi_z(x)),$$

$$\frac{z}{z_i} = e^{\frac{+n_z \cdot F}{R \cdot T} (\varphi(x_i) - \varphi(x)) + \frac{1}{RT} (\psi_z(x_i) - \psi_z(x))},$$

$$\frac{z}{z_i} = e^{\frac{+n_z \cdot F}{RT} (\varphi(x_i) - \varphi(x))} \cdot e^{\frac{1}{RT} (\psi_z(x_i) - \psi_z(x))}.$$

Den Quotienten $\frac{z}{z_i}$, um den die Konzentration der Kationen z in der betreffenden Schicht x gegenüber der Konzentration z_i der gleichen Kationen im Innern der Phase I durch elektrische und Adsorptionskräfte angereichert ist, bezeichnen wir kurz als den Anreicherungsquotienten der Konzentration z. Er ergibt sich als das Produkt zweier Faktoren: Der „elektrischen Anreicherungsfunktion“

$$e^{\frac{+n_z \cdot F}{RT} (\varphi(x_i) - \varphi(x))}$$

und der „Anreicherungsfunktion der Adsorption“

$$e^{\frac{1}{RT} (\psi_z(x_i) - \psi_z(x))},$$

die beide Funktionen des Schichtabstandes x sind [2]). (Ist die Differenz der Adsorptionspotentiale: $\psi_z(x_i) - \psi_z(x) = 0$, sind also keine Adsorptionskräfte an der Arbeit, so wird die Anreicherungskomponente der Adsorption zu $e^0 = 1$; die Konzentrationsanreicherung [bzw. Verschiebung] wird also nur durch elektrische Kräfte hervorgerufen. Die elektrische Potentialdifferenz $\varphi(x_i) - \varphi(x)$ ihrerseits kann je nach der Phasenaufladung ein positives oder negatives Vorzeichen haben. Im positiven Falle resultiert eine elektrische Anreicherung, im negativen Falle eine elektrische Verminderung der Konzentration.) Bezeichnen wir die „Anreicherungsfunktion der Adsorption“ für die Kationen z mit $\omega_z(x)$, die elektrische Anreicherungsfunktion mit $e^{+n_z \cdot \varphi(x)}$, so wird

[1]) In dieser Form stellt die Gleichung (II) [und analog (III), (IV), (V)] nichts anderes dar, als eine Beziehung zwischen den Differentialen der osmotischen, elektrischen und Adsorptionsarbeit, bzw. den osmotischen, elektrischen und Adsorptionspotentialen.

[2]) Die beiden hier abgeleiteten Funktionen sind nichts anderes als die Boltzmannschen e-Funktionen.

$$\frac{z}{z_i} = e^{+n_z \cdot \Phi(x)} \cdot \omega_z(x)^{1)}, \tag{IIa}$$

ensprechend ergibt sich für die anderen Ionen, die ja nach den Gleichungen (III) bis (V) analogen Kräften und Funktionen unterworfen sind:

$$\frac{u}{u_i} = e^{+n_z \cdot \Phi(x)} \cdot \omega_u(x), \tag{IIIa}$$

$$\frac{v}{v_i} = e^{-n_v \cdot \Phi(x)} \cdot \omega_v(x), \tag{IVa}$$

$$\frac{w}{w_i} = e^{-n_w \cdot \Phi(x)} \cdot \omega_w(x). \tag{Va}$$

Es geht dann Gleichung (I) über in

$$q' = \frac{dq}{dx} = \left.\begin{aligned} &\{ n_z z_i \cdot e^{+n_z \Phi(x)} \cdot \omega_z(x) + u_i \cdot e^{+n_u \cdot \Phi(x)} \cdot \omega_u(x)\, n_u \\ &- n_v \cdot v_i \cdot e^{-n_v \Phi(x)} \cdot \omega_v(x) - n_w \cdot w_i e^{-n_w \Phi(x)} \cdot \omega_w(x) \} \end{aligned} \right| \frac{4\pi F}{D} \cdot \tag{Ia}$$

Von Ion zu Ion wechselt also nach (IIa) bis (IVa) die elektrische Anreicherungsfunktion nur das Wertigkeitszeichen und das Vorzeichen des Exponenten (weil die Anionen durch eine elektrische Kraft, die die Kationen anzieht, weggetrieben werden und umgekehrt).

Werden die Adsorptionsarbeiten als bekannt angenommen, die bei dem Transport der verschiedenen Ionen in die Berührungsfläche ($x = 0$) frei werden, so sind damit auch $\omega_z(0)$; $\omega_u(0)$; $\omega_v(0)$; $\omega_w(0)$ gegeben. Ist ausserdem $\varepsilon = \varphi(x_{\mathrm{I}i}) - \varphi(x_{\mathrm{II}i})$ bekannt, so ist im Falle von Salzen und Metallen als Phase II damit auch

$$\varphi(x_i) - \varphi(0) = \varphi(x_{\mathrm{I}i}) - \varphi(0) + \varphi(0) - \varphi(x_{\mathrm{II}i})$$

---

[1]) Nach Umformung ergibt sich

$$\frac{z \cdot (\omega_z(x))^{-1}}{z_i} = e^{n_z \Phi(x)}$$

und

$$\ln \frac{z \cdot (\omega_z(x))^{-1}}{z_i} = n_z \Phi(x) = \frac{n_z F}{RT} (\varphi(x_i) - \varphi(x)).$$

Betrachtet man nach dieser aus den obigen Kräftegleichungen folgenden Formel den Wert der Kationenkonzentration z im Innern der Phase II, also $z_{\mathrm{II}i}$, so ergibt sich

$$\ln \frac{z_{\mathrm{II}i}}{z_{\mathrm{I}i}} = \frac{n_z \cdot F}{RT} (\varphi x_{\mathrm{I}i}) - \varphi' x_{\mathrm{II}i}),$$

da ja die Gesamtadsorptionsarbeit beim Übergang vom Innern der einen Phase bis zum Innern der zweiten Phase sich wegheben muss, bzw. in die Phasenübergangsarbeit übergeht, also $(\omega_{z_{\mathrm{II}i}})$ erhält den Wert 1. Es geht also diese Gleichung über in die Form der Nernstschen Lösungstensionsformel, so dass also der Wert ε von Adsorptionskräften unbeeinflusst bleiben muss. (Im Gegensatz zu ζ siehe später.)

gegeben, da bei letzteren die Kraftlinien sich nicht in die Phase II weiter fortsetzen und infolgedessen das Potential von der Grenzfläche in die Phase II hinein seinen Wert nicht mehr ändert und so

$$\varphi(0) - \varphi(x_{II_i}) = 0$$

wird (anders kann dies bei Berührung zweier flüssigen Phasen sein, bei denen sich die Kraftlinien sehr wohl weiter in die zweite Phase hinein fortsetzen können, siehe später S. 20). Mit der Potentialdifferenz

$$\varepsilon = \varphi(x_i) - \varphi(0)$$

sind auch die Werte der elektrischen Anreicherungsfunktion $e^{\pm n\Phi(0)}$ für die Grenzschicht $x = 0$ gegeben $\left(\text{wegen } \Phi_0 = \frac{F}{RT}(\varphi(x_i) - \varphi(0))\right)$. Daher sind die der Schicht $(x = 0)$[1]) zugehörigen Werte z_0; u_0; v_0; und w_0 der Ionenkonzentrationen aus den Gleichungen (IIa), (IIIa), (IVa), (Va) zu berechnen. Damit ist auch nach der Gleichung (I) die in dieser Schicht vorhandene freie Elektrizität und damit $\frac{dq}{dx_0} = q'_0$ bekannt. Nimmt man mit Langmuir[2]) an, dass die Adsorptionskräfte in einem sehr kleinen Abstand x_d von der Berührungsfläche 0 werden, so können wir für diesen Bereich die Feldstärke q nach einer Potenzenreihe entwickeln, und diese nach dem ersten Gliede abbrechen.

Wir setzen also für den Bereich $0 \leqq x \leqq x_d$

$$q = q_0 + q'_0 \cdot x, \qquad \text{(VI)}$$

d. h. wir nehmen in allen Schichten dieses Bereichs die Dichte der freien Elektrizität, die der Vermehrung $\frac{dq}{dx} \cdot dx$ der Kraftlinienanzahl von Schicht zu Schicht proportional ist, als konstant an.

In dem Bereich der weiter entfernten Schichten $x = x_d$ wirken keine Adsorptionskräfte, es wird also für alle Ionen $f(x) = 0$ und ebenso $\psi(x_i) - \psi(0) = 0$ und damit

$$\omega_z(x) = \omega_u(x) = \omega_v(x) = \omega_z(x) = 1.$$

Die Gleichungen (IIa) bis (Va) gehen also in diesem Bereich über in die bereits von Gouy erhaltenen Gleichungen.

---

[1]) Streng genommen darf man nicht von einer Schicht $x = 0$ sprechen, sondern nur von einer Fläche $x = 0$, bzw. müsste man die gedachte Schicht je nach dem als Schicht zwischen den Flächen $x = 0$ und $x = 0 + dx$ oder zwischen $x = 0 - dx$ und $x = 0$ definieren, was auch physikalisch unter Umständen nicht ganz gleichgültig sein kann. Doch sollen hier, wo es sich mehr um die Diskussion des allgemeinen Bildes der Doppelschicht handelt, diese Unterschiede nicht näher berücksichtigt werden.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 136 (1918).

$$\left(\frac{z}{z_i}\right)^{\frac{1}{n_z}} = \left(\frac{u}{u_i}\right)^{\frac{1}{n_u}} = \left(\frac{v_i}{v}\right)^{\frac{1}{n_v}} = \left(\frac{w_i}{w}\right)^{\frac{1}{n_w}}.$$

Bezeichnen wir den Anreicherungsquotienten $\frac{z}{z_i}$ mit y und nehmen der Vereinfachung halber für alle Ionen gleiche Wertigkeiten an, so wird

$$z = z_i \cdot y; \quad u = u_i \cdot y; \quad v = v_i \cdot \frac{1}{y}; \quad w = w_i \cdot \frac{1}{y}. \qquad \text{(VII)}$$

Addiert man (nach Multiplikation mit z bzw. u, v, w) unter der Berücksichtigung, dass $f(x) = 0$ ist, die Gleichungen (II) bis (V), so folgt

$$dz + du + dv + dw = \frac{nF}{RT} \cdot q\,(z + u - (v + w))\,dx$$

und wegen (I)

$$d(z + u + v + w) = \frac{1}{RT} \cdot \frac{D}{4\pi} \cdot q \cdot \frac{dq}{dx} \cdot dx.$$

Integriert:

$$z + u + v + w - z_i - u_i - v_i - w_i = \frac{D}{RT \cdot 8\pi}(q^2 - q_i).$$

Wegen der Elektroneutralität im Innern der Phasen ist die Summe der Anionen gleich der mit c_i bezeichneten Summe der Kationen, also

$$z_i + u_i = v_i + w_i = c_i.$$

Da $q_i = 0$ ist, wird wegen (VII)

$$\left(y + \frac{1}{y}\right) - 2 = \frac{D}{c_i \cdot RT \cdot 8\pi}\, q^2.$$

Hieraus ergibt sich ein Wert für y und nach Differenzierung für dy. Setzt man den daraus folgenden Wert für $\frac{dy}{y} = \frac{dz}{z}$ in Gleichung (II) ein, so folgt

$$\frac{dq}{q \cdot \sqrt{a} \cdot \sqrt{aq^2 + 2}} = \frac{nF}{2a \cdot RT} \cdot dx,$$

wenn

$$a = \frac{D}{4RT \cdot 4\pi \cdot c_i}$$

gesetzt ist.

a ist aber von der Grössenordnung $10^{-10} \cdot \frac{1}{c_i}$ und infolgedessen ist bei nicht zu grossen q in $\sqrt{aq^2 + 2}$ der Wert von aq^2 gegenüber der 2 zu vernachlässigen. Daraus folgt

$$\frac{dq}{q} = \frac{nF}{RT \cdot \sqrt{2a}} \cdot dx \text{ (im Bereich } x \geqq x_d).$$

$$q = q_d \cdot e^{-\beta(x - x_d)}{}^{1}). \qquad \text{(VIII)}$$

Dabei hat β den Wert

$$\beta = \sqrt{\frac{n^2 \cdot F^2 \cdot 8\pi \cdot c_i}{D \cdot RT}} = 10^9 \cdot n\sqrt{c_i},$$

wenn man die c- g- s-Werte für die betreffenden Konstanten einsetzt.

Der sich durch Differenzierung von q ergebende Wert von

$$q' = \frac{4\pi\varrho}{D} = -q_d \cdot \beta \cdot e^{-\beta(x-x_d)} = -\beta \cdot q$$

des Zunahmequotienten der Kraftliniendichte hat also immer das entgegengesetzte Vorzeichen der Kraftlinienrichtung von q_d. Mit anderen Worten: Die in diesen von Adsorptionskräften freien Bereiche $x \geqq x_d$ gelegenen Schichten von den Kraftlinien q angezogene freie Ionenelektrizität hat immer ein Vorzeichen entgegengesetzter elektrischer Ladungen, durch die die Kraftlinienzahl q von Schicht zu Schicht zunehmend neutralisiert wird.

Man kann also $\beta = 10^9 \cdot n \cdot \sqrt{c_i}$ gemissermassen als den Neutralisationsfaktor der Feldstärke betrachten, dessen Wirkungsgrösse von c_i abhängig ist. Denn je höher die Elektrolytkonzentration c_i, desto mehr Ionen stehen naturgemäss zur Entladung der Kraftlinien zur Verfügung. Vergleicht man dagegen das Vorzeichen von

$$q' = -\beta \cdot q_d \cdot e^{-\beta(x-x_d)}$$

und der freien elektrischen Ladungen in einer dieser Schichten $x \geqq x_d$ mit dem Werte der Potentialdifferenz

$$\varphi(x_i) - \varphi(x) = \int_{x_i}^{x} q \cdot dx = -\frac{1}{\beta} q_d e^{-\beta(x-x_d)}$$

so zeigt sich, dass die Elektrizitätsanreicherung das gleiche Vorzeichen hat, wie die Potentialdifferenz $\varphi(x_i) - \varphi(0)$. Ist letztere positiv, d. h. die potentielle elektrische Energie für positive Ionen im Innern der Lösung grösser als in der Schicht x, so werden positive Ionen angereichert, indem sie der Schicht x mit niederem Potential zustreben und so das letztere Potential auch stärker positiv zu machen suchen. Ist die Potentialdifferenz negativ, so werden negative Ionen angereichert. In beiden Fällen ist also die resultierende Elektrizitätsansammlung ein Ausdruck des Bestrebens, den Unterschied des Potentials der Schicht (x) gegenüber dem Potential $\varphi(x_i)$ zu verkleinern, also die Potentiale zu nivellieren.

---

[1]) Analog Gouy, Compt. rend. 1909.

Die Werte von q_d und q_0 der Gleichungen (VI) und (VIII) sind noch unbestimmt. Sie ergeben sich aus zwei Bedingungen.

Erstens muss gelten:

$$\int_{x_i}^{0} q \cdot dx = \varphi(x_i) - \varphi(0) = \varepsilon,$$

also:

$$\int_{x_i}^{x_d} q_d e^{\beta(x-x_d)} \cdot dx + \int_{x_d}^{0} (q_0 + q_0' x)\, dx = \varepsilon.$$

Zweitens muss q an der Grenze beider Bereiche stetig ineinander übergehen.

$$q_0 + q_0' x_d = q_d e^{-\beta(x-x_d)} = q_d.$$

Der Wert der Elektrizitätsanreicherung in den Schichten $x = 0$ proportional q_0' ergibt sich aus Formel (Ia).

$$q_0' = \{ n_z z_i e^{+n_z \Phi(0)} \cdot \omega_z(0) + n_u \cdot u_i \cdot e^{+n_u \Phi(0)} \cdot \omega_u(0) - n_v \cdot v_i e^{-n_v \Phi(0)} \cdot \omega_v(0) - n_w \cdot w_i e^{-n_w \Phi(0)} \cdot \omega_w(0) \} \frac{4\pi F}{D}^{1})$$

Es wirken also hier nicht wie im anderen Bereich nur elektrische, sondern auch Adsorptionskräfte. Die eine Anreicherungskomponente, die elektrische Anreicherungsfunktion wirkt also auch in diesem Bereiche $x \leqq x_d$ auf q_0' im analogen Vorzeichensinne wie auf q' in Schichten $x \geqq x_d$, indem bei positivem $\varphi(x_i) - \varphi(0)$ die positiven Ionen, bei negativem die negativen Ionen zur Nivellierung der Potentialdifferenz angezogen werden. Diese durch den Wert von q_0' nach Gleichung (Ia) zum Ausdruck kommende Tendenz der elektrischen Kräfte, durch Elektrizitätsansammlung die Kraftliniendichte q_0 mit Schichten wachsenden Abstandes x zunehmend zu vermindern (neutralisieren), sucht also das Potential von dem Werte $\varphi(0)$ von Schicht zu Schicht nach dem Werte von $\varphi(x_i)$ hin zu nivellieren. Es hängt dieser Wert von q_0' aber auch noch von der Grösse der Werte $\omega(0)$ ab, und zwar sind dabei zwei Fälle möglich.

Werden durch die Adsorptionskräfte vorwiegend die Ionen angezogen, die von den elektrischen Kräften abgestossen werden (die also die gleichnamige Elektrizität haben, wie die Ladungen, die die Kraft-

[1]) Streng genommen handelt es sich (siehe Anmerkung S. 12) um eine Schicht zwischen $x = 0$ und $x = 2\mu$, wenn μ der Radius der Moleküle ist, so dass statt $\omega(0)$ und $\Phi(0)$ die Werte $\omega(\mu)$ und $\Phi(\mu)$ zu setzen sind; denn bei den Arbeiten beim Transport der Moleküle an die Grenzfläche heran gelangen die Mittelpunkte der Moleküle nur bis zum Abstand μ von der Grenzfläche.

linien q_0 verursachen), so werden die Kraftlinien hierdurch vermehrt und damit die Neutralisationswirkung der elektrischen Kräfte, d. h. die Kraftlinienverminderung abgeschwächt. Der absolute Wert der Feldstärke q nimmt daher von dem Werte q_0 aus auf dem Wege durch die Schichten bis x_d langsamer ab. Entsprechend langsamer strebt das Potential φ in der Richtung von dem Wert $\varphi(0)$ der Schicht $x = 0$ bis $x = x_d$

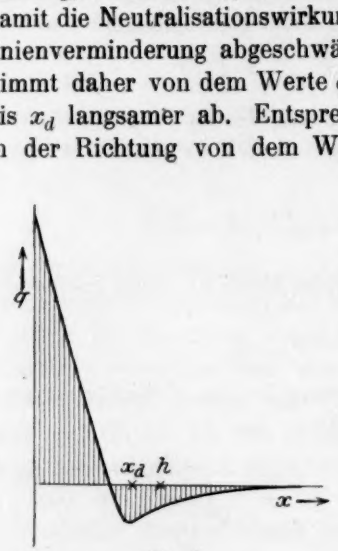

Fig. 1.

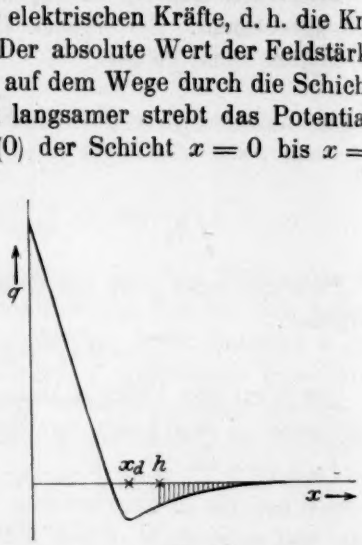

Fig. 2.

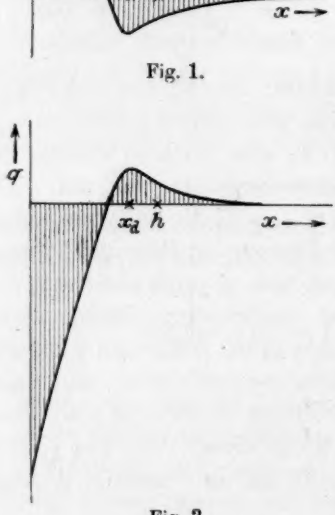

Fig. 3.

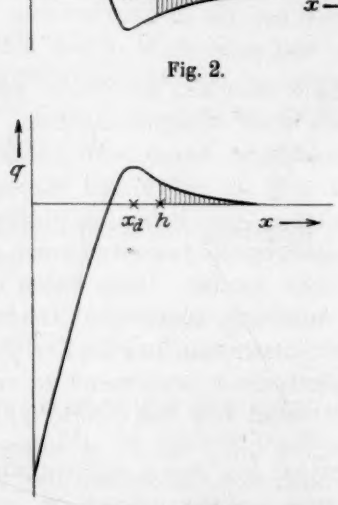

Fig. 4.

dem Niveauwerte $\varphi(x_i)$ zu, so dass der absolute Wert der Potentialdifferenz $\varphi(x_i) - \varphi(x_d)$ gegenüber dem absoluten Wert von $\varphi(x_i) - \varphi(0)$ weniger abgeschwächt erscheint, wobei beide Potentialdifferenzen aber natürlich das gleiche Vorzeichen behalten.

Anders liegt es in dem Falle, in dem die Adsorptionskräfte gerade die Anreicherung der Ionen bevorzugen, die auch von den elektrischen Kräften zwecks Neutralisierung der Kraftlinien angezogen werden. Es

können dann in der Schicht von $x = 0$ bis $x = x_d$ mit diesen Ionen mehr elektrische Ladungen angereichert sein als zur Neutralisation der Kraftlinien q_0 nötig waren, so dass von diesem Überschuss der Ladungen ausgehend bei x_d Kraftlinien mit entgegengesetztem Richtungsvorzeichen austreten. Es können also hier die Adsorptionskräfte ein entgegengesetztes Vorzeichen von q_0 und q_d bedingen. Dementsprechend können also Fälle vorkommen, wie sie durch die Fig. 1 bis 4 gekennzeichnet sind.

Das Integral über alle Flächenelemente mit der Grundlinie dx und der Höhe q von x_i bis 0, also

$$\int_{x_i}^{0} q \cdot dx = \varphi(x_i) - \varphi(0) = \varepsilon$$

stellt die ganze gestrichelte Fläche zwischen der q-Kurve und der Abszisse dar, und zwar muss dabei der unterhalb von der Abszisse liegende Flächenteil negativ gerechnet werden. Nehmen wir an, der Wert h, die Dicke der an Phase II haftenden Flüssigkeitshaut sei gleich, etwas grösser oder kleiner als x_d, und integrieren wir nun von x_i bis h, so zeigt sich bei entgegengesetztem Vorzeichen von q_0 und q_d, dass das entstehende Integral

$$\int_{x_i}^{h} q \cdot dx = \varphi(x_i) - \varphi(h) = \zeta^{1}),$$

d. h. die gestrichelten Flächen der Fig. 2 und 4, die nur bis h reichen, ein entgegengesetztes Vorzeichen haben können, als die Flächen ε der Fig. 1 und 3.

Nehmen wir als einfachste Fälle die Fälle A und B an: Im Fall A sollen nur die u-Kationen Adsorptionskräften unterliegen, also

$$\omega_u(x) > 1; \quad \omega_z(x) = \omega_v(x) = \omega_w(x) = 1, \quad \text{da} \quad f_u(x) > 0,$$

[1]) Da man wohl annehmen darf, dass die Dicke h der festhaftenden (adsorbierten) Flüssigkeitshaut und x_d, die Reichweite der Adsorptionskräfte, Werte haben, die sehr nahe beieinander liegen, kann man sagen, dass

$$\zeta = \int_{x_i}^{h} q \cdot dx$$

von der Grössenordnung

$$\int_{x_i}^{x_d} q \cdot dx = \int_{x_i}^{x_d} q_d \cdot e^{-\beta(x - x_d)} = -\frac{1}{\beta} q_d$$

ist. Es wechselt dementsprechend sein Vorzeichen mit q_d.

während $$f_z(x) = f_v(x) = f_w(x) = 0.$$

Im Falle B dagegen sollen nur die w-Anionen Adsorptionskräften unterliegen, also nur

$$\omega_w(x) > 1,$$

so ergibt sich für die Werte von q_0 und q_d in den entsprechenden Fällen:

$$\left.\begin{aligned} q_0 = {} & \frac{\frac{RT}{nF}\ln\frac{z_i}{z_0} - \frac{4\pi nF\cdot c_i}{D}\,x_d\left(\frac{x_d}{2}+\frac{1}{\beta}\right)\left(\frac{z_0}{z_i}-\frac{z_i}{z_0}\right)}{x_d+\frac{1}{\beta}} \\ & -(\omega_u(0)-1)\,\frac{\frac{z_0}{z_i}\cdot u_i\cdot x_d\left(\frac{x_d}{2}+\frac{1}{\beta}\right)\frac{4\pi nF}{D}}{x_d+\frac{1}{\beta}} \end{aligned}\right\} \text{(IX A)}$$

$$\left.\begin{aligned} q_d = {} & \frac{\frac{RT}{nF}\ln\frac{z_i}{z_0} + \frac{4\pi n\cdot Fc_i}{D}\,\frac{x_d^2}{2}\cdot\left(\frac{z_0}{z_i}-\frac{z_i}{z_0}\right)}{x_d+\frac{1}{\beta}} \\ & +(\omega_u(0)-1)\,\frac{\frac{z_0}{z_i}\cdot u_i\,\frac{x_d^2}{2}\cdot\frac{4\pi nF}{D}}{x_d+\frac{1}{\beta}} \end{aligned}\right\} \text{(X A)}$$

$$\left.\begin{aligned} q_0 = {} & \frac{\frac{RT}{nF}\ln\frac{z_i}{z_0} - \frac{4\pi nF\cdot c_i}{D}\,x_d\left(\frac{x_d}{2}+\frac{1}{\beta}\right)\left(\frac{z_0}{z_i}-\frac{z_i}{z_0}\right)}{x_d+\frac{1}{\beta}} \\ & +(\omega_w(0)-1)\,\frac{\frac{z_i}{z_0}\cdot w_i\cdot x_d\cdot\left(\frac{x_d}{2}+\frac{1}{\beta}\right)\frac{4\pi nF}{D}}{x_d+\frac{1}{\beta}} \end{aligned}\right\} \text{(IX B)}$$

$$\left.\begin{aligned} q_d = {} & \frac{\frac{RT}{nF}\ln\frac{z_i}{z_0} + \frac{4\pi nF\cdot c_i}{D}\cdot\frac{x_d^2}{2}\left(\frac{z_0}{z_i}-\frac{z_i}{z_0}\right)}{x_d+\frac{1}{\beta}} \\ & -(\omega_w(0)-1)\,\frac{\frac{z_i}{z_0}\cdot w_i\,\frac{x_d^2}{2}\,\frac{4\pi nF}{D}}{x_d+\frac{1}{\beta}} \end{aligned}\right\} \text{(X B)}$$

Die zweiten Brüche zeigen die Wirkungen der durch Adsorptionskräfte in der Gesamtschicht zwischen $x = 0$ und $x = x_d$ angereicherten Ionen auf die Kraftliniendichten q_0 und q_d. Da die von der so angesammelten Elektrizität neu hinzukommenden Kraftlinien nach beiden Flachen $x = 0$ und $x = x_d$ in entgegengesetzter Richtung ausstrahlen, haben sie im Falle A wie im Falle B auf q_0 und q_d den entgegengesetzten $\pm$-Effekt, so dass es bei genügend grosser Adsorptionswirkung $\omega(0)$, und geeigneter (gleichsinniger) Wirkung der elektrischen Anreicherungskräfte (siehe die ersten Brüche der Gleichungen), zum entgegengesetzten Vorzeichen von q_0 und q_d, bzw. von ε und ζ kommen kann, wenn man $q \cdot dx$ nach den Gleichungen beider Bereiche (VII) und (VIII) zwischen den entsprechenden Grenzen integriert. Vgl. auch die allgemeinen Überlegungen S. 15—17. ζ ergibt sich dann (siehe Fussnote 1, S. 17) als von der Grössenordnung $\frac{q_d}{\beta'}$.

Die Arbeit von Otto Stern[1]), die in äusserst glücklicher Weise die Schicht zwischen $x = 0$ und $x = x_d$ als zweite Kondensatorschicht behandelt und so das Problem der Doppelschicht auch bei Mitwirkung von Adsorptionskräften gelöst hat, ist mir erst nach Niederschrift und Vorlegung der dieser Arbeit zugrunde liegenden Dissertation zu Gesicht gekommen. Trotzdem ist der entsprechende Abschnitt nicht gestrichen worden, einerseits um das Gefüge dieser Arbeit nicht zu zerreissen, andererseits in der Hoffnung, durch die vorangehenden Überlegungen, die zunächst nur in der Absicht gemacht waren, um die Kräftebedingungen der Doppelschicht mit ihren Folgerungen besser diskutieren zu können, einen Beitrag zur Anschaulichkeit zu liefern. (Die Berücksichtigung, dass der Bewegungsraum eines adsorbierten Moleküls in der Adsorptionsschicht durch die übrigen adsorbierten Moleküle verkleinert ist, ist hier, wo an geringere Konzentrationen gedacht war, als an die Konzentrationen, die für die Elektrokapillarkurve in Betracht kamen, unterblieben. Eine entsprechende Korrektur für höhere Konzentrationen würde aber prinzipiell keine Schwierigkeiten machen.

Das Bild der Doppelschicht ohne Adsorptionskräfte.

Nehmen wir nun an, dass nun alle Adsorptionskräfte wegfallen, also $x_d = 0$, sowie $(\omega_u(0) - 1) = (\omega_w(0) - 1) = 0$, so wird den letzten Gleichungen entsprechend

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 508 (1924).

$$q_d = q_0 = \beta \cdot \frac{RT}{nF} \ln \frac{z_i}{z_0} = \beta \frac{RT}{nF} \ln \frac{u_i}{u_0} = \beta \frac{RT}{nF} \ln \frac{v_0}{v_i} = \beta \frac{RT}{nF} \ln \frac{w_0}{w_i}$$

wegen (IIa) bis (Va) und $\omega(0) = 1$.

Wegen Gleichung (IIa) folgt dann ferner:

$$\beta \cdot \frac{RT}{nF} \ln \frac{z_i}{z_0} = -\beta (\varphi(x_i) - \varphi(0)) \cdot$$

Das Potential $\varphi(x_i) - \varphi(0)$ ist in dem Falle, indem als Phase II auch eine flüssige (nicht metallische) Phase gewählt ist, nicht die ganze Arbeit $\varphi(x_{\mathrm{I}i}) - \varphi(x_{\mathrm{II}i}) = \varepsilon$ beim Transport der Elektrizitätseinheit aus Phase I in Phase II (vgl. S. 12). Da im Gleichgewichtsfalle für jede Ionengattung die aus dem Verteilungskoeffizienten der betreffenden Ionenart resultierenden Verteilungskräfte den elektrischen Kräften die Wage halten müssen, so müssen auch die entsprechenden Arbeiten gleich sein. Es muss daher gelten

$$-RT\left(\ln \frac{z_{\mathrm{I}i}}{z_{\mathrm{II}i}} - \ln \varkappa\right) = -RT\left(\ln \frac{w_{\mathrm{II}i}}{w_{\mathrm{I}i}} - \ln \frac{1}{\alpha}\right)$$
$$= \varepsilon nF = \varphi(x_{\mathrm{I}i}) - \varphi(x_{\mathrm{II}i}),$$

wenn $\varkappa$ den Verteilungskoeffizienten für die Kationen z, und α den Verteilungskoeffizienten für die Anionen w bedeuten. Es ergibt sich daraus:

$$\frac{z_{\mathrm{I}i}}{z_{\mathrm{II}i} \cdot \varkappa} = \frac{w_{\mathrm{II}i} \cdot \alpha}{w_{\mathrm{I}i}} \cdot$$

Sind ausser den Kationen z und den Anionen w keine anderen Ionen gegeben, so folgt neben der Elektroneutralität im Innern beider Phasen

$$\frac{1}{2} c_{\mathrm{I}i} = z_{\mathrm{I}i} = w_{\mathrm{I}i} \quad \text{und} \quad z_{\mathrm{II}i} = w_{\mathrm{II}i} = \frac{1}{2} c_{\mathrm{II}i}.$$

Sind die Volumina v_{I} und v_{II} beider Phasen gegeben und die Gesamtmenge der Kationen, und damit die ihr gleiche der Anionen

$$\sigma = z_{\mathrm{I}i} \cdot v_{\mathrm{I}} + z_{\mathrm{II}i} \cdot v_{\mathrm{II}} = w_{\mathrm{I}i} \cdot v_{\mathrm{I}} + w_{\mathrm{II}i} \cdot v_{\mathrm{II}}$$

bekannt, so folgt:

$$z_{\mathrm{I}i} = \frac{1}{2} c_{\mathrm{I}i} = \frac{\sigma \cdot \sqrt{\alpha \cdot \varkappa}}{v_{\mathrm{I}} \sqrt{\alpha \cdot \varkappa} + v_{\mathrm{II}}}$$

$$\frac{1}{2} c_{\mathrm{II}i} = z_{\mathrm{II}i} = \frac{\sigma \cdot \sqrt{\frac{1}{\alpha \cdot \varkappa}}}{v_{\mathrm{I}} + v_{\mathrm{II}} \sqrt{\frac{1}{\alpha \cdot \varkappa}}} \cdot$$

Da innerhalb beider Phasen keine Adsorptionskräfte gelten sollen, also alle $\omega(0) = 1$ sind, kann man setzen

$$q_{\mathrm{I}} = q_{\mathrm{I}_0} \cdot e^{-\beta_{\mathrm{I}} x},$$

wobei

$$\beta_{\mathrm{I}} = \sqrt{\frac{F^2 \cdot n^2 \cdot 8\pi \cdot c_{\mathrm{I}i}}{D_{\mathrm{I}} \cdot RT}}$$

$$q_{\mathrm{II}} = q_{\mathrm{II}_0} \cdot e^{-\beta_{\mathrm{II}} x},$$

wobei

$$\beta_{\mathrm{II}} = \sqrt{\frac{F^2 \cdot n^2 \cdot 8\pi \cdot c_{\mathrm{II}i}}{D_{\mathrm{II}} \cdot RT}}.$$

Es wird dann

$$\varphi(x_{\mathrm{I}i}) - \varphi(x_{\mathrm{II}i}) = \int_{x_{\mathrm{I}i}}^{0} q_{\mathrm{I}_0} e^{-\beta_{\mathrm{I}} x} \cdot dx + \int_{0}^{x_{\mathrm{II}i}} q_{\mathrm{II}_0} e^{-\beta_{\mathrm{II}} x} \cdot dx = \varepsilon$$

$$\varepsilon = \frac{q_{\mathrm{II}_0}}{\beta_{\mathrm{II}}} - \frac{q_{\mathrm{I}_0}}{\beta_{\mathrm{I}}}.$$

Ferner ergibt sich, da die dielektrische Verschiebung stetig von einer Phase in die andere übergeht:

$$q_{\mathrm{I}_0} \cdot D_{\mathrm{I}} = -\, q_{\mathrm{II}_0} \cdot D_{\mathrm{II}}.$$

Daraus folgt

$$q_{\mathrm{I}_0} = -\frac{\varepsilon}{\frac{1}{\beta_{\mathrm{I}}} + \frac{1}{\beta_{\mathrm{II}}} \cdot \frac{D_{\mathrm{I}}}{D_{\mathrm{II}}}},$$

dann wird also

$$\zeta = \int_{x_{\mathrm{I}i}}^{h} q_{\mathrm{I}} \cdot dx = -\frac{1}{\beta_{\mathrm{I}}} \cdot q_{\mathrm{I}_0} \cdot e^{-\beta_{\mathrm{I}} \cdot h} = \frac{1}{\beta_{\mathrm{I}}} \frac{e^{-\beta_{\mathrm{I}} \cdot h}}{\left(\frac{1}{\beta_{\mathrm{I}}} + \frac{1}{\beta_{\mathrm{II}}} \frac{D_{\mathrm{I}}}{D_{\mathrm{II}}}\right)} \cdot \varepsilon. \qquad \text{(XI)}$$

Werden als Phase II dagegen Salze oder Metalle gewählt, so kann man in diesem Falle setzen

$$\varphi(x_i) - \varphi(0) = \varepsilon = \int_{x_i}^{0} q \cdot dx.$$

Wegen $q = q_0 e^{-\beta x}$ wird daher

$$\varepsilon = \int_{x_i}^{0} q_0 \cdot e^{-\beta x} = -\frac{1}{\beta} \cdot q_0$$

$$q_0 = -\beta\varepsilon$$

und

$$\zeta = \int_{x_i}^{h} \cdot q \cdot dx = -\frac{1}{\beta} \cdot q_0 \cdot e^{-\beta h} = \varepsilon \cdot \frac{1}{e^{\beta \cdot h}}. \qquad \text{(XII)}$$

II. Folgerungen für die experimentellen Untersuchungen.

Es ergibt sich also die Grösse von ζ als das Produkt zweier Faktoren ε und $e^{\beta h}$. Der elektroendosmotisch messbare Potentialwert ζ hat also immer das gleiche Vorzeichen wie die Nernstsche Potentialdifferenz ε, nur ist sie letzterer gegenüber um den Faktor $e^{\beta h}$ (wir wollen ihn als Abschwächungsfaktor der elektrokinetischen Potentialdifferenz bezeichnen) verkleinert.

Betrachten wir zunächst die Bedeutung dieses Faktors und nehmen wir für die Dicke h der festhaftenden Schicht den dreifachen Durchmesser eines Wassermoleküls, also $3 \cdot 0{\cdot}3 \cdot 10^{-7}$ cm an[1]), so wird

$$\beta \cdot h = 100 \cdot n \cdot \sqrt{c_i}\,.$$

Wählen wir sodann als Ausgangskonzentration der Elektrolyte $c_i = 10^{-4}$, so wird $\beta \cdot h = n$; im Fall der Wertigkeit $n = 1$ ist dann die elektrokinetische Potentialdifferenz $\zeta = \varepsilon \cdot \frac{1}{e^1}$, also etwa von der Grössenordnung $\frac{1}{3}\varepsilon$. Steigern wir die Konzentration der einwertigen Elektrolyte durch Zusatz eines ebenfalls einwertigen Elektrolyten, der das ε-Potential nicht beeinflusst von dem Wert $c_i = 10^{-4}$ auf den Wert $c_i = 10^{-3}$, so wird etwa

$$\beta h = 100 \cdot n \cdot \sqrt{10^{-3}}\,,$$

also etwa $3n = 3$. Durch diese Steigerung der Elektrolytkonzentration sinkt also ζ von dem Wert von $\varepsilon \cdot \frac{1}{e^1}$ auf den beinahe 50 mal so kleinen Wert $\varepsilon \cdot \frac{1}{e^3}$. Bei weiterer Steigerung von c_i auf 10^{-2} wird ζ auf einen Wert von der Grössenordnung von $\varepsilon \cdot \frac{1}{e^{10}}$, also ausserordentlich stark herabgedrückt. Aus diesen Beispielen ergibt sich die grosse Bedeutung des Abschwächungsfaktors $e^{\beta h}$ und damit der Elektrolytkonzentration c_i für das Verhältnis von elektrokinetischer zu Nernstscher Potentialdifferenz. Die Vorzeichengleichheit von ζ und ε ist aber bei Wegfall von Adsorptionskräften wegen

$$\zeta = \varepsilon \cdot \frac{1}{e^{\beta h}} = \varepsilon \cdot \frac{1}{e^{10^9 n \sqrt{c_i} \cdot h}}$$

[1]) Es ist das natürlich eine rein willkürliche Annahme, die nur dazu dient, die Bedeutung des Faktors $e^{\beta h}$ zu diskutieren. Man kann aber wohl annehmen, dass h einen annähernd konstanten, wenn auch unbekannten Wert hat, der unter den in Frage kommenden Versuchsbedingungen sich nur unwesentlich ändert.

natürlich unabhängig von c_i und der Grösse des ja immer nur positiven Abschwächungsfaktors. Während also bei Wegfall von Adsorptionskräften Vorzeichenwechsel von ζ (d.h. der elektrokinetischen Wanderungsrichtung) nur bei Vorzeichenwechsel — also Änderung — von ε vorkommen kann, können Änderungen der Grösse von ζ ohne Änderung des Vorzeichens a priori auch auf Änderungen des Abschwächungsfaktors infolge von Änderung von $n \cdot \sqrt{c_i}$ zurückzuführen sein. Man braucht daher bei Deutung von Umladungseffekten nicht so sorgfältig den Wert der Elektrolytkonzentration c_i zu beachten. Es ist dies auch ein Grund, warum im experimentellen Teil gerade die Umladungsversuche in den Vordergrund gegenüber quantitativen Messungen von ζ gestellt wurden.

Der Wert des zweiten Faktors ε des Produktes $\zeta = \varepsilon \cdot \frac{1}{e^{\beta h}}$ ergibt sich für ein Salz, das aus den Kationen z und den Anionen u besteht, nach Nernst[1]):

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{z_0}{z_i} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{u_i}{u_0} = \frac{0{\cdot}058}{n} \log \frac{z_0}{z_i} \text{ Volt}^2),$$

wobei z_0 und u_0 die Lösungstensionen sind, mit denen die Kationen und die Anionen aus dem Salz in Lösung zu gehen bestrebt sind. Das Produkt dieser beiden Werte $z_0 \cdot u_0$ stellt dann das Löslichkeitsprodukt des Salzes dar. Ist die Lösung mit dem Salz im Gleichgewicht, d. h. gesättigt, so muss $z_i \cdot u_i = z_0 \cdot u_0$ sein.

Es müssen also alle Elektrolyte, die z_i und u_i genügend ändern können, um die Potentialdifferenz ε umzuladen, auch die elektrokinetische Potentialdifferenz ζ umladen können, wenn keine Komplikationen durch Adsorptionsvorgänge eintreten. Die Werte z_i und u_i können aber in erster Linie durch Zusätze von Elektrolyten geändert werden, die die Kation- oder Anionkomponente des Bodenkörpers als eigenen Bestandteil enthalten. Ferner kann aber auch die Konzentration z_i der Kationkomponente des Bodenkörpers durch die Anionen (A) aller Elektrolyte heruntergedrückt werden, die mit dieser Kationkomponente des Bodenkörpers eine genügend schwer dissoziier-

[1]) Vgl. auch Anmerkung 1, S. 11.

[2]) Ist das ε-Potential positiv und bei einwertigen Ionen kleiner als $\frac{0{\cdot}058}{n}$ Volt, so muss bereits die Steigerung der Konzentration z_i auf den zehnfachen Wert (die wegen $u_i \cdot z_i = u_0 \cdot z_0$ zu einer Herabdrückung der Konzentration u_i auf den zehnten Teil ihres früheren Wertes führt) genügen, um das ε-Potential und damit das ζ-Potential umzuladen, d. h. die elektrokinetische Wanderungsrichtung umzukehren; und zwar muss das ζ-Potential jeden Vorzeichenwechsel von ε mit machen, auch wenn der Abschwächungsfaktor durch Änderung der Elektrolytkonzentration c_i verändert wird.

bare oder schwer lösliche Verbindung ergeben[1]). So wird z. B. der Zusatz von Kaliumjodid zu einer gesättigten Lösung von Silberchlorid die Silberionenkonzentration x_i unter Bildung von ausfallendem Silberjodid herunterdrücken und damit auch das ε-Potential ändern können. Ceteris paribus wird natürlich von wirksamen Anionen gleicher Konzentration die Anionart, die das kleinere Löslichkeitsprodukt mit der Kationkomponente des Bodenkörpers hat, die Konzentration x_i stärker herabgedrückt und damit das ε-Potential stärker beeinflusst werden können. (Im Falle des Silberchlorides wird also die Silberionenkonzentration durch eine 10^{-3} mol. Jodionenkonzentration stärker herabgedrückt, als durch eine 10^{-3} mol. Bromionenkonzentration)[2]). Verallgemeinert heisst das: Das ε-Potential eines Salzes gegen eine gesättigte Lösung wird also unter allen Anionen verschiedener Zusatzelektrolyten auf diejenigen am ehesten und stärksten reagieren können und dementsprechend am ehesten sein Vorzeichen wechseln können, mit denen seine Kationkomponente die kleinsten Löslichkeitsprodukte ergibt. Die Wirksamkeitsreihenfolge der Elektrolytanionen auf das ε-Potential zwischen Lösung und Bodenkörpersalz ist also spezifisch abhängig von der Reihenfolge ihrer Löslichkeitsprodukte mit der Kationkomponente des Bodenkörpers. Wechselt mit der Kationkomponente die Reihenfolge der Löslichkeitsprodukte, so muss also auch (als spezifisch für die Kationkomponente) die Reihenfolge der Anionenwirksamkeit auf das ε-Potential wechseln. Nach einer analog von der Anionkomponente des Bodenkörpers spezifisch abhängigen Reihenfolge können die Kationen der Zusatzelektrolyte (bei genügend kleinen Löslichkeitsprodukten), die Konzentration u_i, also den Zähler des Logarithmus der ε-Formel, herunterdrücken und damit das ε-Potential in umgekehrter

[1]) Wegen $x_i \cdot u_i = x_0 \cdot u_0$ muss natürlich entsprechend der Konzentrationsverminderung von x_i, u_i durch teilweise Auflösung des Salzes steigen.

[2]) Bei solchen Ionen besteht ausser der notwendigen Beeinflussung des ε-Potentials und der damit wahrscheinlichen Änderung des ζ-Potentials noch die Möglichkeit besonderer Adsorbierbarkeit. Die geringere Löslichkeit von Salzen an sich gleich gut löslicher Ionen beruht offenbar auf höheren Anziehungskräften, die das betreffende Ionenpaar im Kristall aufeinander ausübt, und da ist doch von vornherein eine gewisse Wahrscheinlichkeit gegeben, dass sich diese Anziehungskräfte auch an der Grenzfläche gegenüber den freien Ionen der Lösung, hier also gewissermassen als spezifische Adsorptionskräfte betätigen. [Das tatsächlich Adsorptionsvorgänge dieser spezifischen Art vorhanden sein können, dafür sprechen u. a. die Erfahrungen mit radioaktiven Substanzen (Chem.-Ztg. 56).] Es kann also ausser der indirekten Wirkung der Elektrolyte durch spezifische Beeinflussung des ε-Potentials die entsprechende Änderung von ζ durch spezifische Adsorptionswirkung unter geeigneten Umständen noch gesteigert werden. (Siehe auch die Adsorptionsformeln, S. 18 und die Beziehung zwischen q_d und ζ, Fussnote 1, S. 17.

Richtung ändern. Die Reihenfolge der Beeinflussung und Vorzeichenumkehr des Potentials durch Zusatzelektrolyte ist also spezifisch abhängig von den Löslichkeitsbeziehungen einerseits der Anionkomponente des Bodenkörpers zu den Kationen des Elektrolyten, sowie andererseits der Kationkomponente des Bodenkörpers zu den Anionen des Elektrolyten. In den Fällen, wo Adsorptionsvorgänge nicht stören oder überkompensierend eingreifen[1]), muss die spezifische Elektrolytreihenfolge der Umladungswirkungen auf das ε-Potential wegen der Gleichung

$$\zeta = \varepsilon \frac{1}{e^{\beta h}}$$

auch bei der Elektrolytbeeinflussung des ζ-Potentials wiederkehren. In diesem Sinne wurden einige schwer lösliche Salze mit verschiedenen Anion- und Kationkomponenten elektroendosmotisch untersucht, die verschiedene Löslichkeitsbeziehungen ihrer betreffenden Anionen und Kationen zeigten. Es waren dies die Niederschläge von Bariumsulfat, Zinkoxalat, Bleichromat und Silberchlorid. Die Nernstsche Potentialdifferenz des Bariumsulfats ist also den Gleichungen

$$\varepsilon = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Ba^{\cdot\cdot}]_0}{[Ba^{\cdot\cdot}]_i} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[SO_4^{\prime\prime}]_i}{[SO_4^{\prime\prime}]_0}$$

entsprechend empfindlich gegen alle Elektrolyte, die die Barium- bzw. Sulfationenkonzentration herunterdrücken können.

Das Zinkoxalat seinerseits hat ein gegen Elektrolytzusätze empfindliches ε-Potential, die die Konzentration der Zink- oder Oxalationen herunterdrücken.

---

[1]) Wegen der Form der Adsorptionsisotherme $x = \alpha \cdot c^{\varkappa}$ und $\frac{x}{c} = \alpha \cdot c^{(\varkappa - 1)}$ [dabei ist $(\varkappa - 1) < 0$], wobei das Verhältnis der adsorbierten Menge x zu der Konzentration c im Innern der Lösung ja der Konzentrationsanreicherung in der Grenzschicht proportional ist, hat die adsorptive Konzentrationsanreicherung bei höheren Konzentrationen immer kleinere Werte; ihre Rolle tritt also mit steigender Konzentration mehr und mehr zurück. Während daher bei den meisten der elektrokinetischen Messungen, die die Adsorptionsvorgänge zu studieren beabsichtigten, mikromolare Konzentrationen bevorzugt waren, sollten hier die Adsorptionsvorgänge durch Wahl höherer Konzentrationen mehr in den Hintergrund gerückt werden. Durch jene geringen Ionenzusätze wären ausserdem die Löslichkeitsprodukte mit den Kation- bzw. Anionkomponenten der Niederschläge kaum erreicht worden und damit die Wirkung auf die Nernstsche Potentialdifferenz unterblieben. Aus beiden Gründen also wurden Konzentrationen von der Grössenordnung 10^{-3} bevorzugt. Wesentlich höhere Konzentrationen c_i waren aber wegen des zu stark anwachsenden Abschwächungsfaktors $e^{10^9 \cdot n\sqrt{c_i} \cdot h}$ nicht als geeignet befunden.

Das ε-Potential des Bleichromats wiederum ist gegen Anionen empfindlicher, die die Bleiionenkonzentration stärker herabdrücken und in der entgegengesetzten Umladungsrichtung empfindlich gegen die Kationen, die die Chromationen der gesättigten Bleichromatlösung besonders in ihrer Konzentration herabsetzen können. Die Frage war also die: Wie weit zeigt das ζ-Potential tatsächlich eine dem ε-Potential entsprechende spezifische Umladungsempfindlichkeit gegen Elektrolyte?

III. Versuchstechnik.

Es wurde zunächst an die Möglichkeit gedacht, die betreffenden Körper mittels kataphoretischer Methoden auf ihr ε-Potential zu untersuchen. Mit kolloiden Teilchen zu arbeiten kam nicht in Frage, weil bei den aus obigen Gründen (S. 25, Fussnote 1) gewählten Elektrolytkonzentrationen von der Grössenordnung 10^{-3} mol. die betreffenden kolloiden Teilchen ausgeflockt wären. Die Niederschläge dagegen setzten, selbst wenn sie möglichst feine Korngrösse hatten, so schnell ab, dass sie in kurzer Zeit den Boden des Objektträgers erreichten. Es wurde daher versucht, sie zwischen zwei senkrecht gestellten Glasplatten in der Lösung sich absenken zu lassen und die Ablenkung ihrer vertikalen Fallbewegung durch einen in seitlicher horizontaler Richtung durch die Lösung geschickten Strom festzustellen. War aber die Stromdichte klein, so genügte sie nicht, um eine gegenüber der vertikalen Fallbewegungskomponente merkliche Horizontalbewegung zu verursachen. Wurde die Stromdichte vergrössert, so machten sich infolge Joulescher Wärme Wärmekonvektionsströme so störend bemerkbar, dass weitere Versuche in dieser Richtung aufgegeben wurden. Wir gingen also zu elektroendosmotischen Methoden über. Die erste verwendete Apparatur war nach dem Muster von Perrin gebaut (siehe Fig. 5). A ist ein U-förmiges Glasrohr, das mit dem Zwischenstück B durch den Glasschliff β wasserdicht verbunden ist. Das Zwischenstück B zeigt bei ϑ eine Einschnürung, in die als Unterlage für den zu untersuchenden Niederschlag $\varkappa$ ein kleiner Asbestpfropf eingeklemmt wird. Der obere Teil des Zwischenstückes trägt wieder einen Glasschliff α, auf den der Aufsatz C aufgesetzt wird. Dieser mündet in eine Kapillare aus,

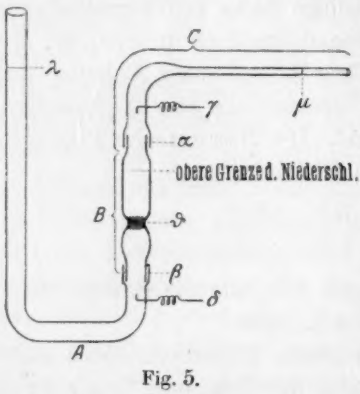

Fig. 5.

deren Durchmesser etwa 1·5 mm beträgt. Ferner sind an den Stellen γ und δ Platinelektroden eingeschmolzen. Die Elektroden sind durch einen Stromwender mit der 110 Voltleitung verbunden. In dem Stromkreis ist noch ein empfindliches Amperemeter und ein Elektrolytwiderstand eingeschaltet, der so reguliert wird, dass die Spannung, die zwischen der oberen und unteren Niederschlagsfläche entsteht, etwa 20 Volt beträgt. Nachdem nun der zu untersuchende Niederschlag in 1 bis 2 cm dicker Schicht auf die Asbestunterlage gebracht ist, wird das Ganze mit Lösung gefüllt, wobei darauf zu achten ist, dass der Kapillarmeniskus μ und der Flüssigkeitsspiegel λ in dem U-förmigen Teil A keine hydrostatischen Druckdifferenzen zeigen, sonst würde eine langsame Strömung der Flüssigkeit durch den Niederschlag erfolgen und eventuell eine elektroendosmotische Flüssigkeitsbewegung vortäuschen können.

Wird nun der Strom geschlossen, so wird die in den Poren des Niederschlags enthaltene Flüssigkeit je nach ihrer elektrischen Ladung nach dem Pole γ oder nach dem Pole δ elektroendosmotisch bewegt, so dass im ersten Falle der Kapillarmeniskus sich nach rechts, im zweiten Falle nach links verschiebt. Die Verschiebung des Kapillarmeniskus liest man an einem hinter der Kapillare angebrachten Millimeterpapierstreifen nach einer Minute Durchströmung ab. Dann wendet man den Strom, und nun muss, wenn die Apparatur hydrostatisch einwandfrei montiert ist, nach einer Minute die ganze Verschiebung gerade rückgängig gemacht sein. (Nur in derartig kontrollierten Fällen wurden die Versuche für gültig erklärt.) Wesentlich ist nun dabei, dass die kapillaren Poren des Niederschlags so eng sind, dass die Flüssigkeit nicht zu leicht hindurchfliessen kann, sonst genügen minimale hydrostatische Druckunterschiede, die durch die elektroendosmotische Verschiebung hervorgerufen werden, dass die Flüssigkeit von selbst wieder durch die Poren des Diaphragmas zurückfliesst, und so der endosmotische Flüssigkeitstransport überhaupt nicht zur Erscheinung kommen kann. Um die hydrostatischen Störungen klein zu machen, ist es gut, das U-Rohr weit im Verhältnis zur Kapillare C zu wählen und die Kapillare C annähernd horizontal zu montieren. Um genügend enge Poren zu erhalten, wurden die verwendeten Niederschläge fein dispers hergestellt. Sie liessen sich aber dann nicht einfach auf der Asbestunterlage festdrücken, sondern glitten an den Seiten des drückenden Glasstabes vorbei. Aus diesem Grunde wurden sie mit der Saugpumpe festgesaugt, was derartig feste Diaphragmen gab, dass bei 10 cm hydrostatischem Überdruck in

einer Minute der Kapillarmeniskus sich nur um 0·5 bis 3 mm verschob.

Der Einwendung, dass der Unterschied der Kapillar- bzw. Porenweite, der der Verschiedenheit der hydrodynamischen Verschiebung von 0·5 bzw. 3 mm zugehört, für die Resulate der Messungen nicht belanglos sein kann, lässt sich das Resultat von S. 5 entgegenhalten, nach dem für das Verhältnis $\frac{M}{J}$ Länge und Weite der Kapillaren belanglos sind. Nach Smoluchowski bleibt dies Resultat auch für unregelmässige Kapillaren, wie sie in fein pulverisierten Substanzen gegeben sind, geltend, es ist also:

$$\varphi(i) - \varphi(h) = \zeta = \frac{M}{\sigma J} \frac{4\pi\eta}{D}.$$

Es kommt daher, wenn obige Störungen vermieden sind, nicht auf die Dichte und Dicke des Diaphragmas (die ja der Enge und Länge der Kapillaren proportional ist) an. Da η und D in unseren verdünnten wässerigen Lösungen sich annähernd gleich bleiben, so verhalten sich die ζ-Potentiale zweier Präparate bei gleichem σJ wie die Verschiebungen des Kapillarmeniskus (M). Da nun σ der spezifische Widerstand der Lösung, der reziproke Wert der spezifischen Leitfähigkeit ist, so bedeutet diese Gleichheit des σJ, dass die Stromstärken der zwei zu vergleichenden Versuche sich verhalten wie die spezifischen Leitfähigkeiten der zwei Lösungen.

Unser Streben ging allerdings dahin, die Stärke eines Ions nicht nach der Steigerung oder Abschwächung des ζ-Potentials zu vergleichen, sondern zu messen, gegen welche später noch zu definierende Kräfte, die eine entgegengesetzte Ladung verursachen, es antagonistisch gerade die Umkehr des ζ-Potentials durchzusetzen imstande ist. Für diesen Zweck erübrigt sich die Notwendigkeit der Strommessung, sie wurde aber trotzdem überall durchgeführt bis auf die ersten Versuche, bei denen ein genügend feines Amperemeter noch nicht zur Benutzung kam. Es stehen also im Notfalle die Strommessungen zur Beurteilung feiner experimenteller Unterschiede stets zur Verfügung.

Bei den Versuchen der ersten Methode wurde also eine Asbestunterlage benutzt. Diese Asbestunterlage gab für sich, ohne den darauf festgesaugten Niederschlag, eine geringe Elektroendosmose mit den betreffenden Versuchslösungen. Diese Elektroendosmose des Asbestpfropfens allein war aber erstens viel geringer als die Elektroendosmose mit Niederschlag, zweitens unterschied sie sich von der Elektroendosmose mit Niederschlag dadurch, dass die durch sie verursachte

Flüssigkeitsbewegung (jedenfalls infolge der Porenweite des Asbestes) durch minimale hydrostatische Druckdifferenzen in die entgegengesetzte Strömungsrichtung umgekehrt werden konnte. Dagegen konnten sämtliche Elektroendosmosen mit Niederschlag, wie jedesmal bei dieser Methode festgestellt wurde, ihre Flüssigkeitsbewegung gegen hydrostatische Druckdifferenzen von mindestens 10 cm behaupten. Der Druck, den die Elektroendosmose des Asbestpfropfens aufbringen konnte, hielt noch nicht einem hydrostatischen Überdruck von wenigen Millimetern stand. Ein solcher hydrostatischer Überdruck konnte aber noch nicht einmal die Reibungswiderstände des Niederschlagdiaphragmas überwinden, so dass eine überhaupt merkliche Strömung durch ihn hätte zustande kommen können. (Nach den früheren Angaben brachte ja ein hydrostatischer Überdruck von über 10 cm nur eine Verschiebung des Kapillarmeniskus von höchstens 3 mm zustande. Es war also unmöglich, dass der geringe endosmotische Druck des Asbestpfropfens auch nur die Reibungswiderstände des Diaphragmas hätte überwinden können.) Auch im Vorzeichen der Elektroendosmoserichtung unterschied sich in sehr vielen Fällen die Elektroendosmose mit und ohne Niederschlag, so dass in allen in Frage kommenden Versuchen dieser Methode die Elektroendosmose des Asbestes zu vernachlässigen war.

Diese zuerst verwendete Apparatur hatte für unseren Gebrauch einige Nachteile: Erstens bildeten sich bei unseren höheren Konzentrationen, besonders wenn Säuren zur Untersuchung kamen, deren Leitfähigkeit zu hoch war, infolge erhöhter Stromintensität Gasblasen an den Elektroden, die an der γ-Elektrode insofern ungünstig wirkten, als sie eine Meniskusverschiebung in der Kapillare hervorriefen, die sich über die elektroendosmotische Verschiebung lagerte; diese Überlagerung war nicht immer gut zu eliminieren, besonders bei kleinen ζ-Potentialen und daher geringer Grösse des Wertes $\frac{M}{\sigma J}$. Die von der anderen Elektrode δ gebildeten Gasblasen blieben an der Enge ϑ hängen und verlegten dem elektrischen und dem Flüssigkeitsstrome den Weg. Die zweite Störung betraf die Bildung von elektrolytischen Spaltprodukten an den polarisierbaren Platinelektroden (also vor allen Dingen Säuren und Basen). War die elektroendosmotische Kapillarverschiebung zu klein, und wurde darum nach der ersten Doppelmessung, die in beiden Stromrichtungen je eine Minute vorgenommen war, noch eine längere elektrische Durchströmung in einer Richtung vorgenommen, so konnte sich dies manchmal bemerkbar machen: Die an der γ-Elektrode gebildeten elektrolytischen Zersetzungsprodukte (Säuren

oder Basen) gerieten herunter auf das Diaphragma und konnten dasselbe bisweilen völlig umladen, so dass die elektroendosmotische Bewegungsrichtung des Kapillarmeniskus nach einer 10 Minuten oder länger währenden Durchströmung wechseln konnte. Für Versuchsmessungen kamen solche längere elektrischen Durchströmungen natürlich überhaupt nicht in Frage. Ein dritter Übelstand bestand darin, dass das stundenlang durchgeführte Hindurchsaugen von Lösung durch den festzusaugenden Niederschlag durch die elektrokinetisch verursachte EMK zu irgendwelchen Konzentrationsverschiebungen im Innern der Poren hätte führen können[1]). (Wie spätere Versuche mit anderen Methoden zeigten, haben sich aber bei einer grossen Reihe von Kontrollversuchen keine Unterschiede ergeben. Die elektromotorische Kraft des Strömungspotentials ist ja auch äusserst gering.)

Die einwandfreien Messungen, die mit dieser „Saugpumpenmethode" und der hier geschilderten Apparatur gemacht sind, sind in den Tabellen unter der Rubrik: Methode durch das Zeichen *S* (Saugpumpenmethode) vermerkt.

Es wurde eine zweite Apparatur gebaut. Man liess die Niederschläge auf einer dünnen Asbestunterlage in hohen Glasröhren in etwa 10 cm hohen Schichten absetzen, verband das untere Ende wasserdicht mit einem Glasgefäss, das mit einer unpolarisierbaren Elektrode und der Messkapillare verbunden war, während die andere Elektrode oben in das den Niederschlag tragende Glasrohr eingeführt wurde. Es konnten also auf seiten der Kapillare sich keine Gasblasen mehr bilden, und bei der eventuellen Notwendigkeit längerer Durchströmungsversuche sollte der elektrische Strom in solcher Richtung eingeschaltet werden, dass die elektroendosmotische Strömung nicht von der polarisierbaren Elektrode zum Diaphragma ging und so keine elektrolytischen Spaltprodukte hineinbrachte.

Kontrollversuche ergaben aber, dass der Asbestpfropf der Träger der elektroendosmotischen Strömung war, während die Poren des Niederschlags so weit waren, dass sie nicht mehr den oben erwähnten Bedingungen entsprachen.

Es wurde nun versucht, das lange Glasrohr mit der Asbestunterlage gegen ein U-Rohr zu vertauschen, in dem sich die Niederschläge ohne fremde Unterlage absetzen sollten. Aber wenn auch keine As-

[1]) Dass es bei elektrischen Durchströmungen von Diaphragmen notwendigerweise zu Konzentrationsverschiebungen der Ionen kommen müsse, zeigten Nernst und Riesenfeld, Ann. d. Physik (4) **8**, 600 (1902); siehe hierzu auch die Versuche von Bethe und Toropoff, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 597 (1915).

bestendosmose das Bild verzerrend eingreifen konnte, die Empfindlichkeit gegen kleinste hydrostatische Druckschwankungen war derart, dass es kaum zu einer nennenswerten elektroendosmotischen Verschiebung kam.

Zentrifugiermethode.

Es wurde daher der Niederschlag von jetzt ab fest zentrifugiert in eigens für die Form der Zentrifuge gemachten kleineren U-Rohren. Im übrigen blieb die Apparatur ziemlich ähnlich wie bei der zweiten und dritten Methode. Sie ist ziemlich leicht bei einiger Fertigkeit in Glasblasen selbst herzustellen (siehe Fig. 6).

Der Hauptbestandteil war ein über 1 cm weites U-förmig gebogenes Glasrohr. Angesetzt war daran ein etwas engeres Rohr A und ein Glasrohr B, das in die Kapillare auslief (der innere Durchmesser der Kapillare betrug etwa 1·5 mm). Bei C war mittels Korken und festen Lackes eine Kupferelektrode in das Rohr eingefügt. Sie war umgeben von Kupfersulfatlösung, der Kupfersulfatkristalle zugegeben waren. Überschichtet war diese gesättigte Kupfersulfatlösung mit 10%iger Kaliumchloridlösung bis etwa zur Höhe E.

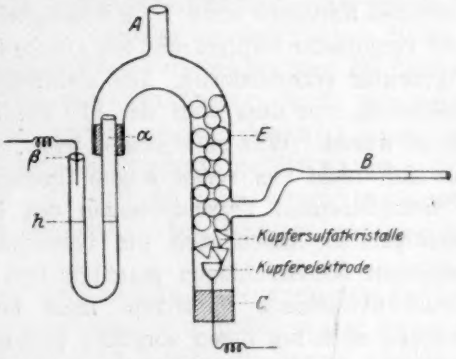

Fig. 6.

Dieser Schenkel des weiten U-Rohres war ausser den Kupfersulfatkristallen bis fast zur Biegung des U-Rohres mit Glasperlen gefüllt, also über die Höhe des Spiegels der Kaliumchloridlösung hinaus. Damit die Lösung nicht aus der Kapillare C auslief, wurde, solange A nicht mit Gummistopfen verschlossen war, am Ende der Kapillare C mittels Gummischlauchs ein Steigrohr befestigt, dessen oberes Ende über die Höhe von A hinausreichte.

In dem kleineren U-Rohr D[1]) befand sich der bis etwa zur Höhe h

[1]) Der innere Durchmesser dieser später kurz als Zentrifugier-U-Rohre bezeichneten Glasröhren betrug 5 mm (wie dies auch annähernd bei dem Diaphragmaträger der ersten Methode der Fall war). Die Niederschläge wurden bis zum Rande hineinpipettiert. Nach dem Zentrifugieren war das Niederschlagsvolumen auf $^1/_{10}$ bis $^1/_{15}$ zusammengeschrumpft. Die überstehende abzentrifugierte Lösung wurde abgegossen und neue Niederschlagsmengen wieder bis zum Rande aufgefüllt, dann wieder zentrifugiert usw., bis der fest zentrifugierte Niederschlag in beiden U-Rohrschenkeln ungefähr eine Höhe von 2 bis 3 cm erreicht.

reichende, fest zentrifugierte Niederschlag. Es war ferner mit der Versuchslösung bis zum Rande hinauf gefüllt. Mittels Gummistopfen wurde nun das so vorbereitete U-Rohr *D* mit seinem einen freien Ende in den kurzen Schenkel des grossen U-Rohres sehr fest eingesetzt. War dies geschehen, so wurde, während man das Ende β des kleinen U-Rohres *D* mit dem Finger verschlossen hielt, die Versuchslösung durch den Aufsatz *A* eingegossen. Dann wurde der Aufsatz *A* mittels Gummistopfens fest verschlossen. Darnach wurde das Steigerohr mit dem Verbindungsschlauch vom freien Ende der Kapillare abgenommen. Von der Lösung wurde bei β soviel abgehebert, dass der Flüssigkeitsspiegel dort die Höhe der Kapillare etwa erreichte. Mittels zusammengerollten Fliesspapiers wurden dann aus der bis jetzt bis zum Ende gefüllten Kapillare etwa 1 cm Flüssigkeit abgesaugt. Wurde nun bei β ein vergoldeter Kupferdraht als zweite Elektrode eingeführt, so war die Apparatur versuchsfertig. Die elektrische Apparatur war unverändert geblieben, nur dass statt der 110 Voltleitung eine 220 Voltleitung benutzt wurde. War alles soweit fertig, so wurde einige Zeit gewartet, ob sich nicht von selbst wegen Undichtigkeiten oder hydrostatischen Druckdifferenzen Verschiebungen des Kapillarmeniskus zeigten. Undichtigkeiten haben sich nie bemerkbar gemacht. Bei gut zentrifugierten Niederschlägen machten sich auch deutliche hydrostatische Druckunterschiede überhaupt nicht bemerkbar. Nichtsdestoweniger wurden auch bei ihnen sorgfältig hydrostatische Druckdifferenzen vermieden. Als sichere Kontrolle gegen alle solche Störungen blieb ja die Forderung, die wir uns stellten, dass die nach einer Minute erfolgende Stromwendung den Kapillarmeniskus bis zum Ende der folgenden Minute wieder an seinen alten Platz bringen musste. Stimmte das, so wurde für den Fall, dass die Ausschläge klein, d. h. nur 1 mm in der Minute waren, zur Kontrolle der ersten Doppelmessung der Strom in solcher Richtung durchgeleitet, dass die Elektroendosmose in der Richtung vom Diaphragma zur vergoldeten Elektrode ging und so keine elektrolytische Zersetzungsprodukte von letzterer in das Diaphragma gerieten. Damit keine Gefahr bestand, dass vom Ende α aus fremde Elektrolyte an das Diaphragma geraten, war die elektroendosmotisch wirksame Kupfersulfatlösung durch die in dieser Hinsicht meist harmlose spezifisch leichtere Kaliumchloridlösung überdeckt worden. Um Strömungen durch Erschütterungen möglichst herabzudrücken, war die hohe Schicht Glasperlen eingebracht worden. Hätte man den ganzen Schenkel des U-Rohres bis zur Kupfersulfatlösung hinab mit der doch viel verdünnteren Versuchslösung gefüllt, so wäre der elektrische

Widerstand der Apparatur zu gross geworden. Im Weiteren wird diese ganze Versuchsanordnung kurz als „Zentrifugiermethode“ C bezeichnet. Mit ihr wurden ausser der geringen Zahl der Messungen mittels der Saugmethode sämtliche Versuche ausgeführt. Eine Reihe von Vergleichsversuchen hat gezeigt, dass beide Methoden die gleichen Resultate ergaben.

Besonderes Verhalten der Niederschläge und dementsprechend angepasste Versuchsmethoden.

Es wurden zunächst Versuche gemacht, um die Rolle der Darstellung des Niederschlags zu ermitteln, und da zeigten bereits die ersten Versuche mit Bariumsulfat wie mit Bleichromat, dass die elektrokinetische Ladung, die diese Niederschläge in destilliertem Wasser ergaben, bei verschiedener Vorbehandlung verschieden war, sie blieben nämlich auch nach sehr langem Waschen positiv, wenn sie unter Überschuss der Kationen gefällt waren, negativ dagegen, wenn sie unter Überschuss der Anionen des Niederschlags gefällt waren.

Das $(\varphi(i) - \varphi h = \zeta)$, was sich hieraus hätte errechnen lassen, kam also gar nicht auf Kosten des destillierten Wassers, sondern auf Kosten der Vorbehandlung.

Die aus der Vorbehandlung resultierende entgegengesetzte Ladung beider Niederschläge (des mit Kationenüberschuss gefällten und des unter Anionenüberschuss gefällten) wurde auch durch eine Anzahl von Salzlösungen nicht in eine gleichsinnige verwandelt[1]). Andere Elektrolytlösungen erreichten aber die Gleichsinnigkeit der Ladung beider Ausgangsprodukte, und zwar wurde bei Überwiegen der Anionenwirkung das positive Ausgangspräparat negativ umgeladen, während das negative Ausgangspräparat in dieser Lösung seine negative Ladung beibehielt. Vergleicht man die Stärke der negativen Ladungen beider Ausgangsprodukte P und N[2]) in dieser Lösung, so ist die des von jeher negativen Präparats N stärker als die des erst negativ gewordenen Präparats P.

Bei überwiegender Kationenwirkung der Lösung mit der die Präparate P und N geschüttelt waren, wurde dagegen die Gleichheit des

[1]) Dies wurde auch nicht erreicht, wenn die Niederschläge nicht nur wie üblich, einen Tag, sondern viele Tage mit der betreffenden Lösung zusammen geschüttelt wurden unter häufigem Lösungswechsel.

[2]) Wir bezeichnen von jetzt ab die durch Fällung mit Kationenüberschuss positiv gewordenen Ausgangspräparate als Ausgangspräparate P, und die durch Fällung mit Anionenüberschuss negativen Ausgangspräparate als Ausgangspräparate N.

Ladungssinnes beider Präparate in der Weise erreicht, dass das negative Ausgangsp.äparat N positiv umgeladen wurde, während in diesem Falle das positive Ausgangspräparat P seine positive Ladung bewahrte, deren Wert gegen vorher verkleinert oder vergrössert (meist war er vergrössert) sein konnte; er übertraf aber meist die elektrokinetisch messbare Ladungsstärke des ursprünglich negativen jetzt erst positiv umgeladenen Ausgangspräparates N. Also auch bei diesen stärker wirkenden Lösungen überlagerte sich bei dem resultierenden

$$\varphi(i) - \varphi(h) = \zeta$$

die Wirkung der Vorbehandlung über die Wirkung der Lösung, wenn auch hier die Rolle der Vorbehandlung mehr oder weniger zurück trat. Bemerkenswert ist ferner, dass ein Ausgangspräparat N, wenn es nachträglich durch Schütteln mit seiner eigenen Kationkomponente, d. h. mit Barium- oder Bleisalzen positiv umgeladen war, sich nun nicht etwa gleich verhielt wie das entsprechende von vornherein positive Ausgangspräparat P. Es liess sich nämlich die erwähnte positive Umladung des Präparats N durch nachträgliches langes Schütteln mit destilliertem Wasser leichter wieder rückgängig machen, indem das Präparat N seine ursprüngliche negative Ladung leichter wieder annehmen konnte, während das Präparat P bei entsprechender Behandlung positiv blieb. Auch mit verschiedenen Lösungen liess sich das erst positiv umgeladene Präparat N leichter wieder negativ laden als das von vornherein positive Präparat P, selbst in Fällen in denen die dem Präparat N vorübergehend durch Barium- bzw. Bleisalze erteilte positive Ladung stärker als die des Präparats P von vornherein.

Entsprechend verhielten sich die nachträglich durch ihre eigenen Anionen negativ umgeladenen Präparate P nicht analog wie die von vornherein negativen Präparate N.

Zum erleichterten Verständnis sei ein Beispiel gebracht: Ein mit Bleiionenüberschuss gefällter sehr lange gewaschener[1]) Niederschlag P lud sich durch vieltägiges Schütteln mit 10^{-3}fach mol. Kaliumchromatlösung unter häufigem Wechsel der Lösung stärker negativ als ein von vornherein mit Chromatüberschuss gefällter Bleichromatniederschlag N, der entsprechend lange gewaschen war. Dann goss man die überstehende Chromatlösung ab, ersetzte sie durch destilliertes Wasser, liess nach Umrühren wieder absetzen, goss das Waschwasser wieder

[1]) Die Waschungen mit destilliertem Wasser wurden so lange fortgesetzt, bis sich die Leitfähigkeit der überstehenden Waschlösung nicht mehr wesentlich von der des destilliertem Wassers unterschied.

ab. Verglich man nun diesen Niederschlag mit dem von vornherein negativen Niederschlag *N*, indem man beide Niederschläge mit den gleichen Lösungen behandelte, so lud sich jetzt der Niederschlag *P*, den wir nachträglich negativ umgeladen hatten, viel leichter wieder positiv, als der von vornherein negative Niederschlag *N*, selbst wenn der letztere noch solange kalt und unter Sieden mit destilliertem Wasser gewaschen war. An sich wurde bei $1^1/_2$stündigem Schütteln eines durch Bleiüberschuss gefällten positiven Bleichromats *P* mit der 10^{-3}fach mol. Kaliumchromatlösung der Niederschlag bereits ebenso stark negativ aufgeladen, wie dies nach beliebig langem vieltägigem Schütteln der Fall war. Das besonders lange Schütteln unter häufiger Erneuerung der Lösung wurde in diesem Fall nur vorgenommen in der Absicht, ob durch diese nachträgliche Behandlung mit Chromatüberschuss nicht doch die Chromationen ebenso fest zum Haften an dem Präparat *P* zu bringen waren wie sie durch Überschuss bei der Ausfällung an dem Präparat *N* fest hafteten.

Das häufige Wechseln (in diesem Falle der Chromatlösung) bei Orientierungsversuchen dieser Art hatte den Zweck das Chromat, das eventuell von dem Blei, das trotz der Waschungen von der Fällung her dem Bleichromat *P* noch anhaftete, hätte gebunden werden können, durch Erneuern der Chromatlösung zu ersetzen. Tatsächlich kam aber ein merklicher Verlust von Chromat in der Chromatlösung, mit der das Bleichromat *P* geschüttelt wurde, gar nicht in Frage, denn selbst bei wochenlangem Schütteln mit ungewechselter Lösung änderte sich die Färbung des Chromats nicht. Auch gingen bei Umladungsversuchen keine nachweisbaren Mengen von Ionen aus den Niederschlägen heraus; so wurde einmal untersucht, ob sich z. B. noch von der Herstellungsweise des Bariumsulfats aus Bariumchlorid stammende Chlorionen bei Umladung des Präparats durch Natriumsulfat an Stelle der Sulfationen in die Lösung begaben? Aus diesem Grunde wurde eine grosse Menge Niederschlag (3 Volumina) mit einer kleinen Menge Lösung (1 Volumen) tagelang geschüttelt. Es konnten aber nachher in der Lösung keine nachweisbaren Chlormengen gefunden werden. Liegt dagegen eine chemische Umsetzungsmöglichkeit zwischen der Lösung und einem noch so schwer löslichen Niederschlag vor, so liegen die Dinge anders. Um zu demonstrieren, wie schnell solche Niederschläge mit einer Lösung sich ins Gleichgewicht setzen können, sei folgender Versuch erwähnt:

Es wurde in ähnlicher Weise wie bei den übrigen für unsere Messungen verwendeten Niederschlägen ein Bleisulfatniederschlag her-

gestellt. Er wurde einen Tag mit einer 10^{-3}fach mol. Kaliumchromatlösung geschüttelt. Der Erfolg war, dass am nächsten Tage die Lösung völlig ihre Chromatfarbe verloren hatte, in dem das Chromat wegen seines geringen Löslichkeitsprodukts sich mit dem Blei des Bleisulfats verbunden hatte, während das Sulfat in entsprechenden Mengen in Lösung gegangen war.

Da also wegen des starken Mitspielens der Vorbehandlung das $\varphi(i) - \varphi(h) = \zeta$ als solches nicht charakteristisch für den betreffenden Niederschlag des schwer löslichen Salzes und die zugesetzte Elektrolytlösung war, wurde in einer etwas anderen Weise vorgegangen.

Zunächst wurden die positiven Präparate P mit den Kalium- oder Natriumsalzen, die sich als sehr schwache positiv aufladende Antagonisten gegenüber der negativ aufladenden Tendenz der Anionen zeigten (was auch der Literatur entspricht, der verschiedenen zu vergleichenden Anionen geschüttelt und festgestellt, welche Anionen bei einer Konzentration von der Grössenordnung 10^{-3} diese positiven Präparate negativ zu laden imstande waren. (Die negativen Ausgangspräparate wurden zur Kontrolle mit den gleichen Lösungen mit untersucht, und mussten natürlich bei wirksamen Anionen negativ bleiben.) Als besonders schwach wirksame Anionen zeigen sich beim Bariumsulfat und Bleichromat die Nitrate und Chloride, während beim Silber die Chloride[1]) hoch wirksam waren.

Umgekehrt wurden die negativen Ausgangspräparate mit den Nitraten oder Chloriden (beim Silberchlorid wurden zu diesem Zwecke nur die Nitrate verwendet) der verschiedensten Kationen untersucht, um festzustellen, welche Kationen eine positive Umladung bewerkstelligen könnten. Dabei zeigte es sich, dass in dieser Hinsicht die Kalium- und Natriumionen relativ am schwächsten wirksam sind. Nachdem dies geschehen, wurden nun die Anionen, die als Kalium- oder Natriumsalze die positiven Ausgangspräparate negativ umgeladen hatten, als Salze eines stärker wirkenden Kations geprüft und festgestellt, welche Anionen gegen dieses Kation noch imstande waren, die positiven Ausgangspräparate gegen dieses stärkere Kation noch negativ zu laden. Je stärker das antagonistische Kation war, desto weniger Anionen waren imstande, das positive Ausgangspräparat noch negativ zu laden. In dieser Weise liess sich die aufladende Stärke der untersuchten Anionen recht gut vergleichen. Entsprechend wurden die

[1]) Es entspricht diese geringe elektrokinetische Wirksamkeit der Nitrat- und Chloridionen auch den meisten in der Literatur mitgeteilten Untersuchungen, indem sie in der unspezifischen Reihe der Anionen den niedrigsten Platz einnahmen.

Kationen geprüft, indem sie aufsteigend mit immer stärkeren antagonistischen Anionen untersucht wurden. Es wurde so festgestellt, gegen welchen Antagonisten ein Kation noch imstande war, ein negatives Ausgangsmaterial positiv zu laden, und wo es versagte.

Bei dieser Doppelmethode die Ionenpaare (Salze) sowohl am negativen, wie am positiven Niederschlag des gleichen, schwer löslichen Salzes zu untersuchen, verhielt sich das im Einzelversuch oft so verschieden sich zeigende positive und negative Ausgangspräparat in einer für das betreffende schwer lösliche Salz charakteristischen Weise gleich. Die Reihenfolge nämlich, nach der die Kationen gegen zunehmenden Antagonismus der Anionen den negativen Niederschlag N des Salzes positiv zu laden imstande waren, blieb auch beim positiven Ausgangspräparat P die gleiche, wenn man sie hier nach der Kraft ordnete, mit der sie imstande waren, die positive Ausgangsladung des Präparates gegen zunehmenden antagonistischen Angriff zu verteidigen. Und zwar war die Reihenfolge für die chemische Natur des schwer löslichen Salzes charakteristisch. Wich nämlich die Reihenfolge der Ionenwirksamkeit auf einen Niederschlag, nämlich von der Reihenfolge der Wirksamkeit auf einen Niederschlag anderer chemischer Zusammensetzung ab, so galt dies in gleicher Weise für das negative Ausgangspräparat N, wie für das positive Ausgangspräparat P des gleichen Körpers.

Das Entsprechende galt für die Wirkung der Anionen im Sinne der negativ umladenden bzw. negativ erhaltenden Kraft unabhängig von der Darstellungsweise des Niederschlages.

Bei dieser bis jetzt beschriebenen Methode der Messung der antagonistischen Stärke befand sich nur ein Salz in Lösung, die Antagonisten konnten also nur in gleicher Normalität verglichen werden. Hatte man zwei Salze, das eine mit recht wirksamem Kation und schwachem Anion (z. B. Bariumchlorid bei der Untersuchung des Bariumsulfatniederschlags), das andere mit sehr wirksamem Anion und schwachem Kation [z. B. Ferrocyankalium[1])], so bot sich in dieser antagonistischen Kombination zweier Salze noch die Möglichkeit der Konzentrationsabstufung. Variierte man das Konzentrationsverhältnis von Ferrocyankalium und Bariumchlorid, so konnte man denselben Niederschlag von der positiven Ladung zu einer negativen umladen und nach erneutem Lösungswechsel dann wieder positiv zurückladen. Man brauchte nur den Niederschlag aus einer Ausgangslösung, die

[1]) Man kann diese Antagonismuswirkung auf das mit q_d verknüpfte ζ auch nach der Formel (XB) betrachten: $[Fe\,CN_6'''']$ entspricht w_i, während Ba'' x_i entspricht. (Die Wertigkeit ist aber noch zu korrigieren.) Vgl. Anm. S. 38—39.

Bariumchlorid in einem für den Antagonismus charakteristischen Grenzverhältnis zu Ferrocyankalium enthielt, bei dem sie den Niederschlag noch eben positiv auflud, mit einer Lösung zu behandeln, die relativ mehr Ferrocyankalium, d. h. den negativen Antagonisten enthielt, und der Niederschlag lud sich negativ. Brachte man nunmehr diesen negativ geladenen Niederschlag in die Ausgangslösung zurück, so lud er sich wieder positiv. Das Verhältnis der Chlorionen und Kaliumionen konnte man nach den vorangegangenen Versuchen für das Bariumchlorid ziemlich als belanglos betrachten.

Als sehr angenehm abstufbarer positiver Antagonist (der auch den Vorteil hat, das er mit den Anionen, die für uns in Frage kamen, keine schwer löslichen Salze gab) hat sich in vielen Fällen das stark wirksame Wasserstoffion erwiesen. In der Form der Mineralsäuren war die antagonistische Wasserstoffionenkonzentration zum Teil zu stark, so dass man die Wasserstoffionenkonzentration mittels der Kombination Natriumacetat zu Essigsäure verwendete. Da die Essigsäure eine Dissoziationskonstante von etwa $2 \cdot 10^{-5}$ hat, so ist wegen der geringen Dissoziation

$$\frac{[H^{\cdot}] \cdot [S']}{[SH]} = k = 2 \cdot 10^{-5}$$

der Essigsäure $[SH]$ die Konzentration der Acetationen, $[S']$ gleich der Konzentration des Natriumacetats zu setzen, so dass die Wasserstoffionenkonzentration

$$[H^{\cdot}] = 2 \cdot 10^{-5} \frac{[\text{Essigsäure}]}{[\text{Natriumacetat}]}$$

ist. Das Natriumacetat wurde dabei meistens in $0{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$facher mol. Lösung verwendet, während die Konzentration der Essigsäure variiert wurde von $0{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ Mol im Liter. Damit wurde also die Wasserstoffionenkonzentration von $2 \cdot 10^{-5}$ bis $4 \cdot 10^{-4}$ variiert, also um das 20fache, während die Änderungen der übrigen Ionen relativ viel kleiner waren. Da die Acetationen sich ebenso wie die Natriumionen als recht schwach wirksam erwiesen hatten, so blieben bei Variation des Verhältnisses von Natriumacetat zu Essigsäure als elektrokinetisch einzig wirksamer positiver Antagonist die Wasserstoffionen übrig.

Je stärker nun die Anionen elektrokinetisch wirksam waren, gegen desto höhere Wasserstoffionenkonzentration[1]) konnten sie in Form ihrer

[1]) In die Adsorptionsformel übersetzt (XA) drückt sich die Wirkung der $[H^{\cdot}]$ also von u_i wegen $\omega_u(0) > 1$ durch die positivierende Wirkung auf q_d aus; zweiter Bruch der Gleichung. Sie steigt mit der Konzentration $[H^{\cdot}] = u_i$. Die Wirkung des anta-

Alkalisalze die positiven Ausgangspräparate negativ laden. Liess man die Wasserstoffionenkonzentration konstant, so genügten von den stärkeren Anionen geringere Konzentrationen, um unter Überwindung der Wasserstoffionenwirkung die positiven Ausgangspräparate negativ zu laden. Auch diese Umladungen von dem einen Ladungssinn zum anderen konnte man in vielen Fällen an dem gleichen Präparat beliebig oft wiederholen, wenn das Konzentrationsverhältnis der Antagonisten abwechselnd im einen und im anderen Sinne variiert wurde. Zwischen diesen beiden entgegengesetzt wirkenden Konzentrationsverhältnissen des positiven und negativen Antagonisten lag dann das Konzentrationsverhältnis, bei dem das Präparat elektrokinetisch entladen war. Dies Grenzverhältnis lag naturgemäss für das positive Ausgangspräparat P und das negative Ausgangspräparat N an anderer Stelle. In den Fällen, in denen man nach einer dieser antagonistischen Methoden beide Ausgangspräparate des gleichen schwer löslichen Niederschlagsalzes vergleichen konnte, ergaben diese Methoden die für das gleiche Bodenkörpersalz charakteristische (d. h. bei manchen Ionen von der des anderen Salzes abweichende) Reihenfolge der Anionen- und Kationenwirksamkeit. Wenn also auch die Anfangsladung des schwer löslichen Salzes und die Tendenz zur positiven oder negativen Aufladung je nach seiner Darstellungsweise wechseln konnte, so blieb doch die für die betreffenden Körper charakteristische (invariante) Reihenfolge, nach der die Anionen und Kationen ihre elektrokinetische Wirksamkeit bei dem betreffenden festen Körper entfalteten, von dieser Darstellungsweise unberührt.

Herstellung der einzelnen Niederschlagspräparate.

Je fein disperser die Niederschläge waren, ein desto dichteres, gegen hydrostatische Störungen unempfindlicheres Diaphragma ergab sich beim Festsaugen wie beim Zentrifugieren.

Je höher die Konzentrationen der Lösungen waren, die zur Darstellung der Niederschläge siedend gemischt wurden, ein desto feinerer

gonistischen Anions im Sinne eines Herabdrückens der Konzentration z_i der Bodenkörperkationkomponente macht sich im Sinne der negativen Beeinflussung des logarithmischen Terms, der im wesentlichen den Wert des ersten Bruches bestimmt, bemerkbar, so dass wir auch den Formeln (IX) und (X) entsprechend die Wirkung der Konzentrationsänderung zweier antagonistischer Ionen auf q_d und damit auf ζ übersehen. ζ ist ja (Anmerkung S. 17) etwa $= -\frac{1}{\beta} \cdot q_d$, nimmt also immer das entgegengesetzte Vorzeichen von q_d an. Schlägt q_d also durch Elektrolytänderung vom positiven zum negativen Vorzeichen um, so geht ζ vom negativen zum positiven Vorzeichen über und umgekehrt.

Dispersitätsgrad wurde erreicht, desto voluminöser, schleimiger fielen die Niederschlagsmassen aus (vgl. auch das Buch von Weimarn, Dispersoidchemie, und die sehr einleuchtenden Erklärungsversuche von Haber, Zeitschr. f. anorg. Chemie). Daher wurden trotz Erschwerung des späteren Auswaschens hohe Fällungskonzentrationen gewählt.

Wie schon gesagt, war es das Ziel, von jedem der schwer löslichen Salze positive wie negative Ausgangspräparate zu erhalten. Das Bariumsulfat wurde positiv, wenn es bei Bariumüberschuss, negativ, wenn es bei Sulfatüberschuss gefällt wurde.

Das Bleichromat wurde entsprechend positiv, wenn es bei Bleinitratüberschuss, negativ, wenn es unter Kaliumchromatüberschuss gefällt war.

Das Silberchlorid wich davon ab, indem es sowohl bei Fällung unter Silbernitratüberschuss als auch bei der Fällung unter Kaliumchloridüberschuss sich negativ geladen zeigte.

Das Salz, das bei einer Fällung im Überschuss zur Verwendung kam, wurde aufgelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt. Dieser siedenden Lösung wurde nun die Lösung des anderen Salzes tropfenweise unter Rühren zugesetzt. Letztere wurde immer verdünnter gehalten, damit möglichst auch gleich an der Stelle, an der die beiden Komponenten des sich bildenden Niederschlags zusammentraten, das erste Salz im Überschuss vorhanden war. Mit der Bildung des Niederschlags nahm natürlich die Konzentration des ersten Salzes im Mischungsgefäss ab und zwar erstens durch Bindung durch das zweite Salz, zweitens durch die Verdünnung infolge der dauernd zutropfenden Lösung des anderen Salzes. Dagegen blieb die Konzentration der tropfenweise weiter zugesetzten Lösung des zweiten Salzes unverändert. Bei einigen Präparaten wurde deshalb darauf gesehen, dass die Verdünnung durch Vergrösserung des Flüssigkeitsvolumens mittels wiederholtem Eindampfens behoben wurde. Oft wurden auch so hohe Anfangskonzentrationen des ersten Salzes gewählt, dass die Konzentration dieses ersten Salzes immer über der Konzentration der zutropfenden Salzlösung blieb. Oder man verdünnte die Konzentration der zugesetzten Lösung in dem Masse, als die Konzentration des ersten Salzes sich verringerte.

Die nach der Fällung vorgenommenen Waschungen wurden sowohl kalt, wie unter Aufsiedenlassen vorgenommen. Die kalten Waschungen wurden derart ausgeführt, dass man die überstehende Flüssigkeit von dem Niederschlag abgoss und sie durch destilliertes Wasser ersetzte, wobei immer notiert wurde, ein wievielfaches Volumen das zugesetzte Wasser im Vergleich zum Volumen des Niederschlages ein-

nahm. Dann wurde der Niederschlag gründlich aufgerührt und wieder absetzen lassen. Darauf wurde wiederum die Flüssigkeit dekantiert, und die zweite „kalte Waschung“ mit erneutem [meist 10fachem[1])] Volumen destillierten Wassers begonnen. Nach mehreren solchen „kalten Waschungen“ wurde dann mit wieder erneutem destillierten Wasser der Niederschlag zu längerem Sieden erhitzt. Es wurde damit eine noch bessere Durchmischung des Niederschlags und besseres Herausdiffundieren der anhaftenden Elektrolyte aus den kapillaren Räumen innerhalb der kleinen Niederschlagskonglomerate bezweckt. Dann liess man den Niederschlag wieder absetzen, goss die Flüssigkeit ab, und erneuerte das destillierte Wasser. Nach solcher „heissen Waschung“ wurden dann je wieder eine Anzahl „kalter Waschungen“ eingeschaltet. (Diese Wechselprozedur wurde 10 bis 20mal durchgeführt.)

Jedes Präparat erhält sein besonderes Zeichen, das zusammengesetzt war aus der chemischen Formel des betreffenden Niederschlags, ferner aus dem Symbol des Ions, unter dessem Überschuss es gefällt war, sowie weiteren Unterscheidungszeichen. (Die nähere Herstellung der einzelnen Präparate findet sich in der entsprechenden Dissertationsschrift Leipzig.)

Vorbereitung der Niederschlagspräparate für den Versuch.

Die in oben beschriebener Weise hergestellten Niederschlagspräparate, die in grösseren Glasgefässen unter destilliertem Wasser aufbewahrt wurden, wurden meistens einen Tag (oder wie in solchen Fällen besonders in den Tabellen vermerkt, mehrere Tage) vor dem Versuch dem Vorratsgefäss entnommen, und in 100 ccm fassende, mit Glasstopfen versehene Schüttelflaschen gefüllt. Dann wurde die Versuchslösung zugefügt, wobei etwa das fünffache Volumen des lockeren Niederschlags zur Verwendung kam. Die Niederschläge waren derartig locker, dass ihr Volumen sich beim späteren Zentrifugieren auf einen sehr kleinen Bruchteil reduzierte. Dann wurden die mit den Lösungen und Niederschlägen gefüllten Flaschen an der Peripherie einer grossen, um eine horizontale Achse drehbaren Scheibe befestigt. Durch die genügend langsamen, nicht zentrifugierenden Umdrehungen der Scheibe wurden Niederschlag und Lösung dauernd durcheinander gekippt und zwar, wenn nichts besonderes vermerkt, einen Tag lang. (Die Silberchloridniederschläge wurden in geschwärzten Flaschen geschüttelt.)

[1]) Je nach dem Volumen des Niederschlags mussten die Waschungen auch bisweilen mit kleinerem Volumen Wasser vorgenommen werden, wurden dann aber wesentlich öfter wiederholt.

Die Lösung wurde dabei nicht erneuert. Als Schüttelzeit hätten, wie Versuche ergaben, auch $1^1/_2$ Stunden genügt. Das Resultat wurde dadurch nicht anders als wenn wochenlang geschüttelt wurde. Auch die Erneuerung der Lösung erwies sich als unnötig, wurde aber bei einigen Versuchen doch vorgenommen — auch dies ist in den Tabellen besonders vermerkt (siehe hierzu auch S. 35). Waren die Niederschläge in der beschriebenen Weise einen Tag geschüttelt worden, so liess man sie absetzen und pipettierte den Niederschlag in die Zentrifugen-U-Rohre *D*. Wurden die Niederschläge zwecks Untersuchung der wiederholten Umkehrbarkeit der Aufladung mit verschiedenen Lösungen nacheinander geschüttelt, so wurde nach jedem Lösungswechsel ein Teil des Niederschlags elektrokinetisch untersucht, ehe der Rest (nach Abgiessen der alten Lösung und mehrmaligem Aufschwemmen mit jedesmal erneuertem destillierten Wasser) mit der neuen Lösung zusammengebracht wurde; mit dieser wurde er dann einen weiteren Tag, oder wenn vermerkt, mehrere Tage weiter geschüttelt. Wurde eine solche Lösungspassage und der entsprechende Ladungswechsel nicht in einer eigens für derartige Vorbehandlung mit anderen Lösungen vorgesehenen Rubrik angegeben, so war der Niederschlag direkt dem Vorratsgefäss entnommen, und je nach dem tabellarischen Vermerk, ein bis mehrere Tage in der angegebenen Lösung geschüttelt.

Erklärung der Versuchstabellen.

Zur Erleichterung der Beurteilung sei hinzugefügt, dass, wenn die elektroendosmotische Flüssigkeitsbewegung nach dem positiven Pol ging, die Flüssigkeit selbst entgegengesetzt, also negativ geladen (ζ also einen negativen Wert hat), dementsprechend der Niederschlag also wieder positiv geladen war, d. h. Niederschlagsladung und Elektroendosmoserichtung, bzw. der dem ζ-Vorzeichen entgegengesetzt geladene Pol, auf den die Bewegung zustrebt, sind gleichnamig. Wenn man also der Kürze halber von dem anschaulicheren Aufladungsvorzeichen des Niederschlags (Phase II) spricht, so darf nicht vergessen werden, dass das ζ-Potential der Flüssigkeit das entgegengesetzte Vorzeichen hat.

Nr. = Nummer des Versuchs.

Z = Zeichen des Niederschlags.

V = Vorausgegangene Behandlung des betreffenden Niederschlags mit anderen Lösungen. Ist diese Rubrik leer, so heisst dies, dass das Niederschlagsmaterial direkt aus dem Vorratsgefäss in die endgültige Versuchslösung gebracht wurde, die in der Rubrik *L* angegeben ist.

Machte der Niederschlag vor der Behandlung mit der unter *L* angegebenen Lösung, die der unter *Eo* verzeichneten Elektroendosmosemessung vorausging, noch verschiedene Behandlungen mit anderen Lösungen durch, so wird das in dieser Rubrik (unter *V*) etwa folgendermassen skizziert:

$$\underbrace{S\,1\,T;\ \ Eo\pm}\qquad\qquad \underbrace{S\,4\,T;\ \ 3\,W\,Eo\pm}$$

Unter der ersten Klammer steht die erste Versuchslösung, in die der Niederschlag aus dem Vorratsgefäss kam, unter der zweiten Klammer die zweite usw.

Die Zeichen über der Klammer (Zeichenerklärung unter *SW*) charakterisieren erstens Dauer und Behandlungsart des Niederschlags mit dieser Lösung. Durch das ferner über der Klammer stehende Zeichen $Eo\pm$ wird angegeben, welche Elektroendosmoserichtung der Niederschlag nach der so gekennzeichneten Behandlung mit dieser Lösung zeigte. Ist kein besonderer Behandlungsvermerk gemacht, so heisst dies, dass der betreffende Niederschlag mit der angegebenen Lösung einen Tag ohne Lösungserneuerung geschüttelt wurde. Ist der Niederschlag nur mit einer Lösung vorausbehandelt, so ist die Klammer über der Lösung weggelassen und die nach der Behandlung mit dieser Lösung erfolgende Elektroendosmoserichtung unter *B* angegeben.

B = Bisherige elektroendosmotische Ladung des Niederschlags vor der Behandlung mit der Lösung *L*.

L = Lösung, in der das elektroendosmotische Verhalten *Eo* des Niederschlags geprüft wird, nachdem er mit ihr zusammen in der unter *SW* angegebenen Weise geschüttelt wurde.

SW:

S = Schütteldauer in Tagen (*S* 2 *T* heisst: der Niederschlag wurde 2 Tage geschüttelt).

W = Wechsel der Lösung (3 *W* heisst: die Lösung wurde während des Schüttelns 3 mal gewechselt).

Eo = Grösse der elektroendosmotischen Verschiebung des Kapillarmeniskus in Millimeter pro Minute nach dem positiven oder negativen Pol (*Eo* + 11 heisst: der Meniskus verschiebt sich in einer Minute 11 mm nach dem positiven Pol).

J = Intensität des elektrischen Stromes in Einheiten des Galvanometers.

M = Methode und Apparatur nach der untersucht wurde (*S* = Saugpumpenmethode, *C* = Zentrifugiermethode).

Tabelle 1.

Nr.	Z	V	B
1	$BaSO_4$ SO_4 SO_4II −		− 3.7
2	$BaSO_4$ $Ba(C_{12})$ +	$^1/_{10\,000}$ mol. Na_2SO_4	−
3	„	$^1/_{10\,000}$ „ Na_2SO_4	−
4	„	$^1/_{400}$ „ $NH_3 + ^1/_{1000}$ mol. KCl	−
5	„		+
6	„	$^1/_{10\,000}$ mol. $Na_2C_2O_4 + ^1/_{1000}$ mol. $NaCl$	+
6a	„	$^1/_{2000}$ „ Na_2SO_4	−
7	$BaSO_4$ BaR +	$^1/_{1000}$ „ Na_2SO_4 (S 4 T)	−
8	$BaSO_4$ Ba Ba II +		+
9	„		+
10	$BaSO_4$ SO_4 SO_4II −	$^1/_{50}$ mol. $CH_3COOH + ^1/_{2000}$ mol. $Na_2C_2O_4$	−
11	$BaSO_4$ $Ba(C_{12})$ +	$^1/_{2000}$ „ $BaCl_2 + ^1/_{40\,000}$ mol. K_4FeCN_6	− 3
12	„	$^1/_{2000}$ „ $BaCl_2 + ^1/_{200\,000}$ „ K_4FeCN_6	+ 12
12a	„		+
13	„		
14	„		
15	„		+
16	$BaSO_4$ BaR		+
17	„		
17a	$BaSO_4$ $Ba(B_{12})$ +		+

Tabelle 2.

Nr.	Z	V	B
1	$PbCrO_4$ PbP_3 [1]		+
2	„ [1]		+
3	$PbCrO_4$ PbP_2		+
4	„		+
5	$PbCrO_4$ PbP_3		+
6	$PbCrO_4$ PbP_1		
7	„		−
8	$PbCrO_4$ PbP_3	$^1/_{1000}$ mol. KJ	−
9	$PbCrO_4$ PbP_1		−
10	$PbCrO_4$ PbP_3	$^1/_{1000}$ mol. Na_2SO_4	−
11	$PbCrO_4$II CrO_4		−
12	$PbCrO_4$ PbP_1		−
13	„		−
14	„		−

[1]) Es muss bemerkt werden, dass das in 1 und 2 verwendete $PbCrO_4$ PbP_3 nach mehrtägig… …ütteln mit … negative Aufladung wird aber durch Kaliumjodidlösung im Gegensatz zur Wirkung des Aqu. d… …eits nach … durch Kaliumjodid bewirkte Aufladung zwar nicht so hoch einschätzen kann, aber immerhin … …htigt ist z… dem Bariumsulfat gegenüber, welches es (vgl. Tabelle 1, Vers. 1) deutlich positiv aufzuladen … …nde ist (wa…

Tabelle 1.

L	*SW*	*Eo*	*J*	*M*
$^1/_{1000}$ mol. KJ	*S* 1 *T*	+ 2	20	*C*
$^1/_{1000}$ „ $KCl + {}^1/_{20000}$ mol. Na_2SO_4	„	+ 1		*S*
$^1/_{1000}$ „ KNO_2	„	+ 3		*S*
$^1/_{1000}$ „ $NH_3 + {}^1/_{1000}$ mol. NH_4Cl	„	+ 1·5		*S*
$^1/_{10000}$ „ $Na_2C_2O_4 + {}^1/_{1000}$ mol. $NaCl$	„	+ 1·5		
$^1/_{4000}$ „ $Na_2C_2O_4 + {}^1/_{2000}$ mol. $NaCl$	„	− 1·5		
$^1/_{1000}$ „ $NaCl + {}^1/_{17000}$ mol. Na_2CO_3	„	+ 6		*S*
$^1/_{1000}$ „ KJO_3	„	+	0·5	*C*
$^1/_{2000}$ „ $Cu(NO_3)_2 + {}^1/_{2000}$ mol. $CuSO_4$	*S* 3 *T*; 3 *W*	+ 4	40	*C*
$^1/_{1000}$ „ $AgNO_3 + {}^1/_{2000}$ mol. K_2SO_4	„	− 2	50	*C*
$^1/_{50}$ „ $CH_3COOH + {}^1/_{10000}$ mol. $Na_2C_2O_4$	*S* 1 *T*	+ 2	40	*C*
$^1/_{2000}$ „ $BaCl_2 + {}^1/_{200000}$ mol. K_4FeCN_6	„	+ 12		*S*
$^1/_{2000}$ „ $BaCl_2 + {}^1/_{40000}$ mol. K_4FeCN_6	„	− 3		*S*
$^1/_{20000}$ „ $K_4FeCN_6 + {}^1/_{24000}$ mol. $BaCl_2$	„	− 8		*S*
$^1/_{60000}$ „ $La_2(SO_4)_3 + {}^1/_{2000}$ mol. Na_2SO_4	„	+ 5		*S*
Aqu. dest.	„	+ 2		*S*
$^1/_{6000}$ mol. Na_2SO_4	„	− 3·5		*C*
$^1/_{1000}$ „ $Na_2C_2O_4$	„	− 3	40	*C*
$^1/_{1000}$ „ $K_2CrO_4 + {}^1/_{2000}$ mol. CH_3COOH + $^1/_{2000}$ „ CH_3COONa	„	− 3·5	50	*C*
$^1/_{50}$ „ $NH_3 + {}^1/_{1000}$ mol. KCl	„	− 6		*S*

Tabelle 2.

L	*SW*	*Eo*	*J*	*M*
Aqu. dest.	*S* 1 *T*	+ 4		*C*
$^1/_{1000}$ mol. KJ	„	− 1·5	23	*C*
Aqu. dest.	„	+ 4		*C*
$^1/_{1000}$ mol. KJO_3	„	− 12·5	25	
$^1/_{1000}$ „ $MgCl_2$	„	± 0	43	*C*
Aqu. dest.	„	− 9		*C*
$^2/_{1000}$ mol. $Zn(NO_3)_2$	„	+ 1	40	*C*
$^1/_{1000}$ „ $Cu(NO_3)_2$	„	+ 4	45	*C*
$^1/_{2000}$ „ $Cu(NO_3)_2 + {}^1/_{2000}$ mol. $CuSO_4$	„	+ 0·75	50	*C*
$^1/_{4000}$ „ $Al(NO_3)_3$	„	+ 4	30	*C*
$^1/_{4000}$ „ $Al(NO_3)_3 + {}^1/_{2000}$ mol. Na_2SO_4	„	+ 10	22	*C*
$^1/_{1000}$ „ H_2SO_4	„	+ 4	60	*C*
$^1/_{1000}$ „ $Ba(NO_3)_2$	„	+ 4	42	*C*
$^1/_{1000}$ „ $BaCl_2$		+ 3	30	*C*

hütteln mit Aqu. dest. unter häufiger Erneuerung des Aqu. dest. sich von selbst negativ lädt. Diese eits nach eintägigem Schütteln erreicht (wie obige Versuche auch zeigen), so dass man die htigt ist zu der Behauptung, dass es sich dem Bleichromat gegenüber ganz anders verhält, als nde ist (was wesentlich ins Gewicht fällt, da das dort verwendete Präparat ein Präparat *N* war).

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Nr.	Z	V	B
15	$PbCrO_4$ CrO_4		−1
16	$PbCrO_4$ II CrO_4 neu		−1
17	„		−1
18	$PbCrO_4$ PbP_2 neu		+
19	„		+
20	„		+
20a	„		+
21	„		+
22	$PbCrO_4$ II CrO_4 neu		−1

Tabelle 3.

Nr.	Z	V	B
1	$AgCl$ Ag		−1
1a	„		−1
2	„		−1
3	„		−1
4	„		−1
5	„		−1
6	„		−1
7	„		−1

Tabelle 4.

Nr.	Z	V	B
1	$BaSO_4$ BaR		+
2	„		+4
3	„		+4
4	„		+4
5	„		+4
6	„		+4
7	$PbCrO_4$ CrO_4 −		−
8	$PbCrO_4$ PbP_2 +		+

Tabelle 5.

Nr.	Z	V	B
1	$[Zn(COO)_2]$		
2	„		±0
3	„		±0
4	„		±0
5	„		±0
6	„		±0

Tabelle 2 (Fortsetzung).

L	*SW*	*Eo*	*J*	*M*
$^1/_{1000}$ mol. $Pb(NO_3)_2$	*S* 1 *T*	+ 15		*C*
$^1/_{1000}$ „ $HgNO_3 + {}^1/_{10000}$ mol. HNO_3	„	+ 15	30	*C*
$^1/_{10000}$ „ HNO_3	„	− 1		*C*
$^1/_{1000}$ „ Na_2SO_4	„	− 2·5	30	*C*
$^1/_{1000}$ „ $Na_2C_2O_4$	„	− 17	35	*C*
$^1/_{1000}$ „ KJO_3	„	− 11	20	*C*
$^1/_{2000}$ „ K_2CrO_4	„	− 25	25	*C*
$^1/_{1000}$ „ $K_2CrO_4 + {}^1/_{400}$ mol. CH_3COOH $+ {}^1/_{2000}$ „ CH_3COONa	„	− 2·5	48	*C*
$^1/_{200}$ „ $CH_3COOH + {}^1/_{2000}$ mol. CH_3COONa	„	+ 5		*C*

Tabelle 3.

L	*SW*	*Eo*	*J*	*M*
Aqu. dest.	*S* 1 *T*	− 15		*C*
$^1/_{1000}$ mol. $Cu(NO_3)_2$	„	− 3	50	*C*
$^1/_{4000}$ „ $Al(NO_3)_3$	„	± 0	23	*C*
$^1/_{1000}$ „ $Pb(NO_3)_2$	„	± 0	75	*C*
$^1/_{1000}$ „ HNO_3	„	± 0	45	*C*
$^1/_{1000}$ „ $AgNO_3$	„	+ 25	10	*C*
$^1/_{1000}$ „ $HgNO_3 + {}^1/_{10000}$ mol. HNO_3	„	+ 20	20	*C*
$^1/_{1000}$ „ $BaCl_2$	„	− 20	20	*C*

Tabelle 4.

L	*SW*	*Eo*	*J*	*M*
Aqu. dest.	*S* 4 *T*; 4 *W*	+ 4		*C*
$^1/_{1000}$ mol. $ZnSO_4$	*S* 1 *T*	− 3	48	*C*
$^1/_{1000}$ „ $CuSO_4$	*S* 2 *T*	− 2	32	*C*
$^1/_{2000}$ „ $CuSO_4 + {}^1/_{2000}$ mol. $Cu(NO_3)_2$	*S* 1 *T*	− 0·6	42	*C*
$^1/_{2000}$ „ $Al_2(SO_4)_3$	„	− 1	52	*C*
$^1/_{1000}$ „ $AgNO_3 + {}^1/_{1000}$ Na_2SO_4	„	− 2·5	60	*C*
$^1/_{4000}$ „ $Al(NO_3)_3 + {}^1/_{2000}$ Na_2SO_4	„	+ 10	22	*C*
$^1/_{1000}$ „ $ZnSO_4$	*S* 4 *T*; 3 *W*	± 0	33	*C*

Tabelle 5.

L	*SW*	*Eo*	*J*	*M*
Aqu. dest.	*S* 1 *T*	± 0		*C*
$^1/_{1000}$ mol. $Na_2(COO)_2$	„	− 5	22	*C*
$^1/_{1000}$ „ Na_2SO_4	„	− 1	22	*C*
$^1/_{1000}$ „ $Na_2(COO)_2 + {}^1/_{100}$ mol. CH_3COOH	„	− 2	30	*C*
$^1/_{1000}$ „ $Na_2SO_4 + {}^1/_{100}$ mol. CH_3COOH	„	± 0	40	*C*
$^1/_{100}$ „ CH_3COOH	„	+ 0·5	20	*C*

Tabelle 6.

Nr.	Z	V	B
1	$BaSO_4$ BaR		+
2	„	$^1/_{1000}$ mol. Na_2SO_4 (S 4 T)	− 3
3	„		+
4	„	$^1/_{1000}$ mol. K_2CrO_4 + $^1/_{2000}$ mol. CH_3COOH + $^1/_{2000}$ „ CH_3COONa	− 3
5	„		+
6	„	$^1/_{1000}$ mol. $Na_2C_2O_4$	− 3
		I. S 1 T; $E_0 - 3$	
		$^1/_{1000}$ mol. $Na_2C_2O_4$	
		II. S 4 T; $E_0 + 0{\cdot}9$	
7	„	$^1/_{3000}$ mol. $Na_2C_2O_4$ + $^1/_{50}$ mol. CH_3COOH	+ 0
8	„		+
9	„		+
10	„	$^1/_{3000}$ mol. Na_2SO_4 + $^1/_{50}$ mol. CH_3COOH (S 4 T)	− 0
11	$BaSO_4$ SO_4SO_4II —	$^1/_{2000}$ „ $Na_2C_2O_4$ + $^1/_{50}$ mol. CH_3COOH	− 3
12	„	$^1/_{2000}$ „ $Na_2C_2O_4$ + $^1/_{50}$ „ CH_3COOH	− 3

Tabelle 7.

Nr.	Z	V	B
1	$PbCrO_4$ PbP_2 + neu		+
2	„	$^1/_{2000}$ mol. CH_3COONa + $^1/_{200}$ mol. CH_3COOH + $^1/_{200}$ „ KJO_3	− 3
3	„		+
4	„	$^1/_{2000}$ mol. K_2CrO_4	− 25
		I. S 1 T; Eo − 25	
		$^1/_{2000}$ mol. K_2CrO_4	
		II. S 1 T; Eo + 0·6	
5	„	$^1/_{2000}$ mol. K_2CrO_4 + $^1/_{400}$ mol. CH_3COOH + $^1/_{2000}$ „ CH_3COONa	+ 0

[1]) Vor dem Schütteln mit den neuen Lösungen wurden zwei „kalte Waschungen“ mit de

Tabelle 6.

B	L	S W	Eo	J	M
+	$^1/_{1000}$ mol. KJO_3	S 4 T	+ 3	20	C
− 3	$^1/_{1000}$ „ KJO_3	S 1 T	+ 0·5	38	C
+	$^1/_{1000}$ „ K_2CrO_4 + $^1/_{2000}$ mol. CH_3COONa + $^1/_{2000}$ „ CH_3COOH	„	− 3·5	50	C
− 3	$^1/_{1000}$ „ K_2CrO_4 + $^1/_{2000}$ „ CH_3COONa + $^1/_{200}$ „ CH_3COOH	„	+ 3·5	60	C
+	$^1/_{1000}$ „ $Na_2C_2O_4$ + $^1/_{2000}$ „ CH_3COONa + $^1/_{200}$ „ CH_3COOH	„	− 2	50	C
− 3	$^1/_{3000}$ „ $Na_2C_2O_4$ + $^1/_{50}$ „ CH_3COOH	S 4 T	+ 0·9	50	C
+ 0	$^1/_{2000}$ mol. $Na_2C_2O_4$ + $^1/_{100}$ mol. CH_3COOH	S 3 T	+ 0·9	48	C
+	$^1/_{1000}$ „ $Na_2C_2O_4$ + $^1/_{100}$ „ CH_3COOH	S 1 T	− 0·8	50	C
+	$^1/_{3000}$ „ Na_2SO_4 + $^1/_{50}$ „ CH_3COOH	S 4 T	− 0·3	50	C
− 0	$^1/_{2000}$ „ Na_2SO_4 + $^1/_{100}$ „ CH_3COOH	S 3 T	− 1	50	C
− 3	$^1/_{10000}$ „ $Na_2C_2O_4$ + $^1/_{50}$ „ CH_3COOH	S 1 T[1])	+ 2	40	C
− 3	$^1/_{10000}$ „ Na_2SO_4 + $^1/_{50}$ „ CH_3COOH	„ [1])	− 2·75	60	C

Tabelle 7.

B	L	S W	Eo	J	M
+	$^1/_{2000}$ mol. KJO_3 + $^1/_{200}$ mol. CH_3COOH + $^1/_{2000}$ „ CH_3COONa	S 1 T	− 3·5	30	C
− 3	$^1/_{1000}$ KJO_3 + $^1/_{1000}$ „ HNO_3	„	− 5·5	65	C
+	$^1/_{2000}$ „ K_2CrO_4	„	− 25	25	C
− 25	$^1/_{2000}$ „ K_2CrO_4 + $^1/_{400}$ mol. CH_3COOH + $^1/_{2000}$ „ CH_3CONa	„	+ 0·6	30	C
+ 0	$^1/_{1000}$ „ K_2CrO_4 + $^1/_{400}$ „ CH_3COOH + $^1/_{2000}$ „ CH_3COONa	„	− 2·5	48	C

* mit dem ...fachen Volumen Aqu. dest. zur Entfernung der bisherigen Lösung vorgenommen.

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Nr.	Z	V	B
6	$PbCrO_4$ PbP_2 + neu		+
7	$PbCrO_4$ PbP_2 +		+
8	„	$^1/_{10000}$ mol. $Na_2C_2O_4$ + $^1/_{100}$ mol. CH_3COOH	+
9	$PbCrO_4$ PbP_2 + neu	$^1/_{1000}$ mol. Na_2SO_4	−
10	„		+
11	„		+
12	„		
13	„	$^1/_{500}$ mol. Na_2SO_4 + $^1/_{2000}$ mol. CH_3COOH + $^1/_{2000}$ „ CH_3COONa	±
14	$PbCrO_4$ II CrO_4 neu	I. $S1\,T;\ Eo + 5$: $^1/_{200}$ mol. CH_3COOH + $^1/_{2000}$ „ CH_3COONa — II. $S1\,T$: $^1/_{2000}$ mol. K_2CrO_4, $^1/_{2000}$ „ CH_3COONa, $^1/_{200}$ „ $CHCOOH$	−
15	„		−
16			−

Tabelle 8.

Nr.	Z	V	B
1	$AgCl$ Hg		−
2	$AgCl$ Cl		−
3	$BaSO_4$ $BaBa$ II		+
4	$BaSO_4$ $Ba(C_{12})$	$^1/_{20000}$ mol. $BaCl_2$ + $^1/_{40000}$ mol. K_4FeCN_6	−
5	$PbCrO_4$ PbP_1		−

Tabelle 7 (Fortsetzung).

L	SW	Eo	J	M
$^1/_{10000}$ mol. K_2CrO_4 + $^1/_{200}$ mol. CH_3COOH + $^1/_{2000}$ „ CH_3COONa	S1 T	+0	50	C
$^1/_{10000}$ „ $Na_2C_2O_4$ + $^1/_{100}$ „ CH_3COOH	S4 T; 4 W	+9	30	C
$^1/_{2000}$ „ $Na_2C_2O_4$ + $^1/_{200}$ „ CH_3COOH + $^1/_{2000}$ „ CH_3COONa	S3 T; 3 W	−4	30	C
$^1/_{1000}$ mol. Na_2SO_4 + $^1/_{400}$ mol. CH_3COOH + $^1/_{2000}$ „ CH_3COONa	S1 T	+1	55	C
$^1/_{1000}$ „ Na_2SO_4 + $^1/_{200}$ „ CH_3COOH + $^1/_{2000}$ „ CH_3COONa	S6 T; 6 W	+2	80	C
$^1/_{2000}$ „ Na_2SO_4 + $^1/_{200}$ „ CH_3COOH + $^1/_{2000}$ „ CH_3COONa	S1 T	+3·5	30	C
$^1/_{500}$ „ Na_2SO_4 + $^1/_{2000}$ „ CH_3COOH + $^1/_{2000}$ „ CH_3COONa	„	±0	68	C
$^1/_{500}$ „ Na_2SO_4 + $^1/_{400}$ „ CH_3COOH + $^1/_{2000}$ „ CH_3COONa	„	+1·25	80	C
$^1/_{10000}$ „ K_2CrO_4 + $^1/_{100}$ „ CH_3COOH	„	−4	35	C
$^1/_{10000}$ mol. Na_2SO_4 + $^1/_{100}$ mol. CH_3COOH	„	+4	38	C
$^1/_{200}$ mol. CH_3COOH + $^1/_{2000}$ mol. CH_3COONa	„	+5		C

Tabelle 8.

L	SW	Eo	J	M
$^1/_{1000}$ mol. $BaCl_2$	S1 T	−20	20	C
$^1/_{2000}$ „ $AgNO_3$ + $^1/_{2000}$ mol. K_2SO_4	„	+5	40	C
$^1/_{1000}$ $AgNO_3$ + $^1/_{2000}$ „ K_2SO_4	S2 T	−2	50	C
$^1/_{2000}$ „ $BaCl_2$ + $^1/_{200000}$ „ K_4FeCN_6	S1 T	+12		C
$^1/_{1000}$ „ $BaCl_2$	„	+3	30	C

IV. Ergebnisse.

A. Vorläufige Versuche zur allgemeinen Orientierung über das elektrokinetische Verhalten der verwendeten Niederschläge einer Reihe von Kationen und Anionen gegenüber.

Es sind zu dieser allgemeinen Orientierung nur wenige Versuche herausgegriffen, die einen Anhaltspunkt über die Elektrolytempfindlichkeit unserer Niederschläge geben sollen.

1. Der Bariumsulfatniederschlag (Tabelle 1).

Die Versuche 1 bis 7 sollen die schwach positiv aufladende Kraft der Kalium-, Natrium- und Ammoniumionen für negative oder wenigstens negativ umgeladene Ausgangspräparate zeigen. Sie kommt zur Geltung, wenn bei nicht zu stark negativen Ausgangspräparaten diese Kationen in Form der Halogenide, Nitrate, Nitrite, Jodate zur Verwendung kommen. Alle diese Anionen haben sich nämlich als kaum merkbare negative Antagonisten für das Bariumsulfat gezeigt. Versuch 6 ist nur darum hier mitgeteilt zur Demonstration, dass das Oxalat ein merklich negativer Antagonist sein kann, gegen den nur bei herabgesetzter Konzentration des Oxalats in Versuch 5 das Natrium positiv aufladen kann. Versuch 8 und 9 zeigen das zweiwertige Schwermetallion $Cu^{\cdot\cdot}$ als stärkeren, positiv aufladenden Antagonisten gegenüber der negativen Sulfatwirkung als die äquivalente Menge der einwertigen $Ag^{\cdot}$- und $K^{\cdot}$-Ionen zusammen. Versuch 10 zeigt die Überlegenheit der positiv aufladenden Wasserstoffionen gegenüber dem merklichen Antagonisten: Oxalat. Sehr stark positiv aufladend wirken die Bariumionen und die dreiwertigen Lanthanionen, vgl. Versuch 13 bis 15.

Von den Anionen sind überhaupt nicht imstande positives Bariumsulfat negativ aufzuladen sämtliche Halogene, Nitrite und Nitrate, sowie die Jodationen, selbst wenn sie mit den am schwächsten wirkenden Kationen verbunden sind; sie sind sogar noch nicht einmal imstande, ein positiv, also unter Bariumüberschuss gefälltes Präparat, das nachträglich durch Natriumsulfat negativ umgeladen war, negativ zu erhalten (vgl. Versuch 1 bis 7), wenn die Natriumsulfatlösung durch ihre Lösungen ersetzt wurde. Gut negativ aufladend wirken die zweiwertigen Chromat- (Versuch 17), Oxalat- (Versuch 16 und 6) und Sulfationen (Versuch 15), sowie die einwertigen Hydroxylionen (Versuch 4). Ganz ausserordentlich stark aufladend (im negativen Sinne) wirken die vierwertigen Ferrocyankaliumionen (Versuch 11, 12, 12a).

2. Der Bleichromatniederschlag (Tabelle 2).

Auch hier sollen zunächst allgemeine Anhaltspunkte über die ungefähre Wirksamkeit der verschiedenen Ionen gegeben werden und nur mit einem ausgewählten Teil der Versuche belegt werden. Denn der Schwerpunkt unserer Untersuchungen liegt ja in der später zugebenden Herausarbeitung der charakteristischen Unterschiede. Als allgemein bei allen Versuchen bemerkenswert ist, dass die Tendenz negativ sich zu laden, beim Bleichromat grösser ist als beim Bariumsulfat. Es zeigt sich dies schon daran, dass das Präparat $PbCrO_4$ $4\,PbP_1$ trotz Bleiüberschussfällung bei langem Waschen negativ geworden ist. Kontrollen der Präparate $PbCrO_4$ PbP_2 und $PbCrO_4$ PbP_2 neu zeigen auch bei langem einfachen Schütteln mit häufig gewechselten Aqu. dest. keine Neigung negativ zu werden (vgl. aber das Präparat $PbCrO_4$ PbP_3). Bei fortgesetzten heissen Waschungen wären sie vielleicht negativ geworden; dies lag ja aber nicht in unserer Absicht, da wir ein positives Ausgangspräparat brauchten, das nur genügend zuverlässig war, dass es durch beliebig langes Schütteln mit destilliertem Wasser ohne Elektrolytzusatz positiv blieb; dann konnte man ohne Bedenken die Wirkungen der Elektrolytzusätze vergleichen.

Positive Aufladung von negativen Bleipräparaten durch Kationen der Alkaligruppe wurde nicht deutlich beobachtet. Den Jodat- und auch den Jodidionen gegenüber vermochten sie noch nicht einmal antagonistisch die Ladung positiver Ausgangspräparate zu behaupten (Versuch 1 bis 4). Auch die Magnesiumionen (Versuch 5) waren trotz ihrer Zweiwertigkeit nicht imstande, ein positives Ausgangspräparat positiv zu erhalten. Der unspezifischen Reihe entsprechend waren die weniger elektroaffinen Zink- (Versuch 7) und noch etwas mehr die Kupferionen (Versuch 8 und 9) stärker wirksam, sie vermochten in Form der Nitrate negative Bleichromatpräparate positiv zu laden. Dasselbe erreichte das dreiwertige Aluminiumnitrat auch gegen den mässig starken Antagonisten, das Sulfation (Versuch 10 bis 11). Auch die Wasserstoffionen konnten gegen das Sulfation als Antagonist eine positive Aufladung erzielen (Versuch 12). Ebenso stark positiv aufladend wie das Aluminiumnitrat, also etwas aus der unspezifischen Reihe herausrückend, war das Barium als Chlorid und Nitrat (Versuch 13 und 14). Es entspricht dies dem niedrigen Löslichkeitsprodukt des Bariumchromates und stimmt so mit unseren Erörterungen, indem es infolge der Kleinheit dieses Löslichkeitsproduktes das ε-Potential beeinflussen muss. Sehr stark wirksam waren ebenfalls der Beeinflussung des Potentiales entsprechend die Bleiionen (Versuch 15) und die Merkuroionen (Ver-

such 16 im Vergleich zu Versuch 17). Bei diesen beiden Kationen entpricht die starke Wirksamkeit auch der allgemeinen unspezifischen Reihe.

Unter den einwertigen Anionen fallen (siehe Tabelle 2) im Gegensatz zur gänzlichen Unwirksamkeit beim Bariumsulfat das Jodid (Versuch 1 und 2) und als hervorragend wirksam im negativ aufladenden Sinne das Jodat auf (Versuch 3, 4 und 20). Auf die besonders geringe Löslichkeit des Bleijodates mit der daraus folgenden hohen Wirksamkeit auf das ε-Potential wurde schon hingewiesen. Auch das Bleijodid ist wenig löslich. Recht kräftig negativ aufladend wirken Chromat- (Versuch 21 im Vergleich zu 22, Versuch 20a), Oxalat- (Versuch 19) und auch Sulfationen (Versuch 18). Man sieht also auch hier, dass ähnlich wie beim Bariumsulfat die Ionen, die sich nicht durch kleine Löslichkeitsprodukte ihrer Verbindung mit den Komponenten des Niederschlages auszeichnen, der unspezifischen Reihe sehr wohl einordnen.

3. Der Silberchloridniederschlag (Tabelle 3).

Also auch hier seien zunächst nicht die Unterschiede der relativen Ionenwirksamkeit behandelt, sondern nur ein allgemeiner Überblick gegeben.

Bis zum Versuch wurde, wie bereits erwähnt, der Niederschlag möglichst vor Licht geschützt. Immerhin zeigten beide Ausgangspräparate eine leicht violette Tönung. Es wurden einige Versuche wegen der Lichtempfindlichkeit gemacht, indem das aus dem Dunkeln kommende Präparat sofort elektroendosmotisch untersucht wurde. Dann liess man die ganze Apparatur mit dem Silberchloridniederschlag im U-Rohr einen Tag dem vollen Tageslicht ausgesetzt und mass am nächsten Tage wieder den elektroendosmotischen Ausschlag. Er zeigte sich aber durch die vorausgegangene Belichtung nicht beeinflusst. Aber eine andere Erscheinung muss erwähnt werden: Es schwärzte sich die eine Diaphragmaseite, und um den Gründen nachzugehen, wurde ein langdauernder elektrischer Strom durch das Präparat geschickt, und da zeigte sich nach 30 Minuten, dass an der dem negativen Pol zugewandten Silberchloridniederschlagsfläche kleine Gasperlen auftraten (und zwar geschah dies sowohl bei einer Bleinitratlösung als auch bei Salpetersäure und Silbernitratlösung). Daher besteht die Möglichkeit, dass das Diaphragma sich nicht nur elektrolytisch an der Leitung des elektrischen Stromes beteiligt. Die nicht auffallend grossen Stromstärken wuchsen aber auch bei stundenlanger Durchströmung nicht.

Da wir auch mit Fällung bei Silberionenüberschuss nur ein sogar stark negatives Ausgangspräparat erhalten hatten, konnten wir der Hauptsache nach nur die Wirkungen der Kationen vergleichen (Tabelle 3).

Die negative Ladung des Silberchloridniederschlags wurde nicht voll aufgehoben durch $Cu^{\cdot\cdot}$- (Versuch 1a), gerade aufgehoben durch $Al^{\cdot\cdot\cdot}$- (Versuch 2), $Pb^{\cdot\cdot}$- (Versuch 3) und $H^{\cdot}$-Ionen (Versuch 4).

Positiv aufzuladen vermochten nur Silberionen (Versuch 5) und Merkuroionen (vgl. Versuch 6 gegen Versuch 4) entsprechend der Wirkung auf das ε-Potential.

Eine 10^{-3} mol. Bariumchloridlösung steigerte (vgl. Versuch 7 gegen Versuch 1) trotz des zweiwertigen Bariums, das sich bei den anderen beiden festen Salzen als recht gut positiv aufladendes Ion bewährt hatte, mittels der Chlorionen die negativ Elektroendosmose gegenüber der Elektroendosmose im destillierten Wasser. Dass diese Steigerung von -15 auf -20 eintrat, trotz der Vergrösserung der Konzentrationen c_i (vgl. S. 21 und 22)

$$\frac{\varphi_i - \varphi_h}{\varepsilon} = \frac{\zeta}{\varepsilon} = e^{-\beta h} = e^{-10^9 \cdot \nu \sqrt{c_i} \cdot h},$$

spricht für einen ausserordentlich stark negativ ladenden Einfluss der Chlorionen, die bei allen übrigen Niederschlägen überhaupt kaum zur Wirkung kamen. Die Chlorionen scheinen also hier wohl eine Sonderstellung der unspezifischen Reihe gegenüber einzunehmen, was mit ihrer Wirkung auf das ε-Potential im Einklang steht.

B. Eingehendere Untersuchungen.

1. Die Wirkung des Sulfations auf das Bariumsulfat.

Tabelle 4 zeigt, dass die Sulfationen imstande sind, gegen starke Antagonisten ein positives Ausgangspräparat von Bariumsulfat negativ umzuladen. Es überwindet den Antagonismus der Schwermetallionen des Silbers, des zweiwertigen Zinkes und Kupfers, sogar in dem Falle (Versuch 4), wenn seine eigene Konzentration geringer ist, als die des wirksamen Antagonisten. Ja es vermag sogar das positive Bariumsulfat gegen den in der unspezifischen Reihe mit wirksameren dreiwertigen Antagonisten Aluminium umzuladen. Ein Beispiel, wie das $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ bei anderen Körpern dem Sulfat überlegen ist, gibt Versuch 7, indem $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ das stark negative $PbCrO_4$ II CrO_4 gegen das Sulfation stark positiv auflädt. Das fällt noch um so schwerer ins Gewicht, wenn man bedenkt, dass selbst das positiv gefällte Bleichromat viel höhere Tendenz negativ zu werden, zeigt, als die Bariumsulfatniederschläge. Diese von vornherein negative Tendenz des $PbCrO_4$ ist bei

dem Präparat $PbCrO_4$ II CrO_4, wie wir noch später sehen werden, noch stärker ausgesprochen, als bei dem positiven Präparate. (Dass die $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen lange nicht so stark positiv aufladend gegen die Sulfationen wirken — beim Bleichromat — wie die Aluminiumionen, selbst bei einem positiven Ausgangspräparat, zeigt Versuch 8 gegen Versuch 7.)

Es beruht diese so starke Wirksamkeit des Sulfats entschieden auf einer spezifischen Wechselbeziehung zum Bariumsulfat, die in Einklang mit den früheren Erörterungen über das ε- und ζ-Potential in Beziehung steht, und aus diesen Überlegungen heraus auch zu erwarten war.

Vergleichung der Stärke der elektrokinetisch negativ aufladenden Wirkung der Anionen: Jodat, Chromat, Oxalat und Sulfat auf die Niederschläge von Zinkoxalat, Bariumsulfat, Bleichromat (Tabelle 5, 6, 7).

Soweit die Versuche an dem elektrokinetisch sehr unempfindlichen grob dispersen Präparat des Zinkoxalats (siehe auch unter „Darstellung" der einzelnen Präparate) Schlüsse zulassen, zeigen sie (Versuch 1 bis 4, Tabelle 5), dass das Oxalation stärker negativ aufladend wirkt, als das Sulfation. Man hätte vielleicht noch einen stärkeren Unterschied erwarten können gemäss dem Gegensatz zwischen der sehr geringen Löslichkeit des Zinkoxalats und der hohen Löslichkeit des Zinksulfats. Aber erstens war das Präparat wenig geeignet wegen hoher Empfindlichkeit gegen hydrostatische Druckdifferenzen, zweitens besteht entschieden eine hohe Neigung zu Komplexbildungen, die vielleicht das ganze Bild verwischen kann.

Tabelle 6 vergleicht die antagonistische Wirksamkeit der oben angegebenen Anionen gegen die Wasserstoffionen im beiderseitigen Bestreben, dem Bariumsulfatniederschlag ihre Ladungen aufzuzwingen.

Die Jodationen (Versuch 1 und 2) sind noch nicht einmal imstande, gegen die so schwachen Kaliumionen ein negativ umgeladenes Bariumsulfat negativ zu erhalten. Das Chromation (Versuch 3 und 4) ist schon wesentlich stärker negativ umladend wirksam. Es kann seine eigenen Kaliumionen sowie die Wasserstoffionen in einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-5}$ [1]) überwinden. Gegen eine $H^{\cdot}$ von $2 \cdot 10^{-4}$ [1]) versagt es.

[1]) Genau genommen sind die antagonistischen Wasserstoffionenkonzentrationen, gegen die die Chromatwirkung untersucht wurde, sogar noch kleiner wegen der Hydrolyse des Kaliumchromats. (Würde man die Löslichkeiten der verschiedenen Bariumsalze bei saurer Reaktion vergleichen, so würde sich zeigen, dass das Bariumchromat unter diesen Bedingungen wesentlich löslicher wäre und dementsprechend würde das Chromat in der Reihe der elektrokinetischen Wirksamkeit der Anionen auf das Bariumsulfat den richtigen der Löslichkeit entsprechenden Platz einnehmen.)

Das die negativ aufladende Wirkung der Chromationen höhere Wasserstoffionenkonzentrationen überwinden kann, ist trotz des sehr niedrigen Löslichkeitsprodukts mit dem Bariumion des Bariumsulfatniederschlags nicht zu erwarten wegen

$$\frac{[H^{\cdot}] \cdot CrO_4''}{[HCrO_4']} = 6 \cdot 10^{-7}\ ^{1}).$$

Sonst hätte man wegen der — allerdings auf nicht saure Reaktion bezogene — Löslichkeitsprodukte eher annehmen müssen, dass die Chromationen stärker wirksam sein würden als die Oxalationen (siehe Anmerkung 1, S. 56).

Die Oxalationen vermögen in einer 10^{-3}fach mol. Konzentration noch eben eine Wasserstoffionenkonzentration von etwa $5 \cdot 10^{-4}$ zu überwinden (Versuch 8 gegen Versuch 7). Sie sind also (vgl. Versuch 8 und 7 gegen Versuch 3 und 4) beim Bariumsulfat stärkere Antagonisten als die Chromationen den Wasserstoffionen gegenüber.

Das Sulfation ist dagegen bereits in einer Konzentration von $^1/_3 \cdot 10^{-3}$ Molen im Liter entgegen der Wirkung einer $H^{\cdot}$ von etwa $7 \cdot 10^{-4}$ imstande, das gleiche Ausgangspräparat $BaSO_4$ BaR negativ zu laden (Versuch 9). Auch aus direktem Vergleich von Versuch 9 gegen Versuch 6 sowie Versuch 10 gegen Versuch 7 ergibt sich eine geringe Überlegenheit des Sulfats über das Oxalat. Auch bei dem negativen Ausgangspräparat $BaSO_4$ SO_4SO_4 II zeigt sich (Versuch 11 und 12) eine Überlegenheit der Sulfationen gegenüber den Oxalationen, indem sie die negative Ausgangsladung gegenüber der entgegengesetzten Wirkung der Wasserstoffionen fester behaupten.

Wenn also auch die Umladung der verschiedenen Ausgangspräparate des Bariumsulfats bei einem anderen Konzentrationsverhältnis der Antagonisten liegt (vgl. Versuch 11 und 7: $BaSO_4$ BaR war in einer Lösung von $^1/_{2000}$ mol. $Na_2C_2O_4 + {}^1/_{100}$ mol. Essigsäure noch positiv, während $BaSO_4$ SO_4SO_4 II in $^1/_{2000}$ mol. $Na_2C_2O_4 + {}^1/_{50}$ mol. Essigsäure sich noch ausgesprochen negativ erwies), so bleibt die für Bariumsulfat charakteristische Überlegenheit der Sulfationen über die Oxalationen unbeeinflusst.

Es sei daran erinnert, dass die Reihenfolge der Wirksamkeit dieser Anionen beim Zinkoxalat die umgekehrte war, und dass diese für die betreffenden schwer löslichen Salze spezifische Umkehrung zu der Besonderheit der Löslichkeitsprodukte der Niederschlagskomponenten mit den Elektrolyten der Lösung in Beziehung steht.

---

1) Siehe Sherill, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1641.

Ordnen wir also die negativ aufladende elektrokinetische Wirksamkeit der untersuchten Anionen auf das Bariumsulfat nach ihrer antagonistischen Kraft gegenüber den positiv aufladenden Wasserstoffionen, so ergibt sich die Reihe

$$JO_3' < CrO_4'' < C_2O_4'' < SO_4''.$$

Es wirkt also das Anion am stärksten, das wegen kleinsten Löslichkeitsproduktes mit dem Bariumion dessen Konzentration am stärksten herunterzudrücken imstande ist und damit das ε-Potential am stärksten beeinflusst. (Über die Chromatsonderstellung siehe S. 57.)

Wir untersuchen jetzt die Wirkungen der gleichen Anionen auf das Bleichromat (Tabelle 7).

Versuch 16 dient nur als Kontrolle, um noch einmal die stark aufladende Wirkung der Wasserstoffionen in Erinnerung zu bringen.

Die Jodationen, die einen negativ umgeladenen Bariumsulfatniederschlag noch nicht einmal gegen die Kaliumionen negativ erhalten können, überwinden ausser ihren Kaliumionen noch eine Wasserstoffionenkonzentration 10^{-3} (Versuch 2), indem sie ein positives Bleichromat negativ umladen. Versuch 1 und 8 zeigt, dass in einer molaren Konzentration von $0{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ sowohl die einwertigen Jodationen als auch die zweiwertigen Oxalationen imstande sind, gegen eine $H^{\cdot}$ von $2 \cdot 10^{-4}$ positive Bleipräparate stark negativ umzuladen.

Dagegen ist (Versuch 9) eine doppelt so hohe Sulfationenkonzentration noch nicht einmal imstande, die positiv aufladende Wirkung einer $[H^{\cdot}]$ von nur $1 \cdot 10^{-4}$ zu hindern.

Es hat sich also die beim Bariumsulfat gezeigte Überlegenheit der Sulfationen über die Oxalationen bei der elektrokinetischen Beeinflussung des Bleichromats in das völlige Gegenteil verwandelt. Noch viel auffallender ist die Umkehr des Wirksamkeitsverhältnisses zwischen Jodat und Sulfat, die bei der Einwertigkeit des Jodats noch bemerkenswerter ist. Die elektrokinetischen Beziehungen zwischen unseren schwerlöslichen Blei- und Bariumsalzen und den Anionen der Lösung im Hinblick auf das ζ-Potential erweisen sich also als durchaus spezifisch; und zwar zeigen sich die Anionen am wirksamsten auf das ζ-Potential, die auch auf das ε-Potential am kräftigsten wirken können, indem sie entsprechend der kleinsten Löslichkeit ihrer Blei- bzw. Bariumsalze, die Blei- bzw. Bariumkonzentrationen über den Bodenkörper am stärksten herunterzudrücken imstande sind.

Auch die Chromationen erweisen sich beim Bleichromat den Sulfationen überlegen (Versuch 5 gegen 9 beim positiv geladenen, Versuch 14

gegen 15 beim negativ geladenen Ausgangspräparat) im Gegensatz zu dem Verhalten beim Bariumsulfat. Vergleicht man die Löslichkeiten der Blei- und Barium-Chromate und -Sulfate bei schwach saurer Reaktion, so wird auch diese Umkehrung der ζ-Potentialbeeinflussung als gleichsinnig mit der ε-Potentialbeeinflussung verständlich.

Vergleicht man Chromat- und Jodatwirkung bei den Barium wie bei den Bleiniederschlägen, so findet man auch hier den mit unseren Überlegungen gut übereinstimmenden Rollentausch der elektrokinetischen Wirksamkeit beider Anionen.

Um zu erkennen, wie je nach Änderung des Konzentrationsverhältnisses zwischen wirksamen Anionen und wirksamen Kationen, abwechselnd das Anion oder der Antagonist die Ladung des Niederschlags bestimmen kann, vergleiche man Versuch 3 bis 6, bzw. 7 und 8. Bei Steigerung der Chromatkonzentrationen auf nur das doppelte (Versuch 5 gegen 4) schlägt die Elektroendosmose von $+0{\cdot}6$ bereits auf $-2{\cdot}5$ um. Es ist dies eine Konzentrationsempfindlichkeit der elektrokinetischen Ladung, die noch etwas grösser ist als gewöhnlich, was vielleicht damit zusammenhängt, dass der Kaliumchromatzusatz nicht nur die Chromatmenge steigert, sondern auch die antagonistische $[H^{\cdot}]$ zunehmend durch Hydrolyse abschwächt.

Zusammenfassend können wir also wohl die Behauptung aufstellen, dass die elektrokinetische Beeinflussbarkeit der drei Niederschläge Zinkoxalat, Bariumsulfat und Bleichromat durch verschiedene Ionen spezifisch geändert sein kann im Sinne einer Änderung des ε-Potentials, wenn die verschiedenen Ionen $Zn^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$ und $Pb^{\cdot\cdot}$ der Niederschläge mit den verschiedenen Ionen des Elektrolyten verschieden kleine Löslichkeitsprodukte ergeben. Mit anderen Worten: Spezifisch chemische Beziehungen der Ionen des Niederschlags zu den Elektrolyten der Lösung können auch Sinn und Stärke des elektrokinetischen ζ-Potentials des betreffenden Bodenkörpers spezifisch beeinflussen, ebenso wie auch das ε-Potential des Bodenkörpers durch die Zusammensetzung der Lösung, d. h. die Konzentration seiner eigenen Ionen spezifisch bestimmt wird.

Vergleichung der elektrokinetischen Wirkung der Anionen Cl' und SO_4'', und der Kationen $Ba^{\cdot\cdot}$ und $Ag^{\cdot}$ auf die Niederschläge von Silberchlorid und Bariumsulfat.

Vergleicht man die Elektrolytempfindlichkeit des Potentials ε bei den Bodenkörpern Silberchlorid und Bariumsulfat, so müssen die Chlor-

ionen und Sulfationen bei Silberchlorid und Bariumsulfat ihre Rolle tauschen. Denn das ε-Potential des Silberchlorids

$$\frac{RT}{nF}\ln\frac{[Cl'_0]}{[Cl']}=\frac{RT}{nF}\ln\frac{[Ag^{\cdot}]}{[Ag_0]}$$

wird durch die Chlorionen massgebend beeinflusst, dagegen bleiben die Sulfationen, die weder die Chlorionenkonzentration noch die Silberionenkonzentration beeinflussen, ohne Wirkung. Das Potential des Bariumsulfats

$$\frac{RT}{nF}\ln\frac{[SO''_0]_0}{[SO_4]}=\frac{RT}{nF}\ln\frac{[Ba^{\cdot\cdot}]}{[Ba^{\cdot\cdot}]_0}$$

wird umgekehrt durch die Sulfationen beeinflusst, während die Chlorionen wirkungslos sind.

Den obigen Formeln entsprechend tauschen beim Silberchlorid und Bariumsulfat die Silber- und Bariumionen ihre Rolle bei dem ε-Potential. Vergleichen wir die Versuche 1 bis 4 der Tabelle 8, so sehen wir, dass die besprochenen Ionen in ihrer Wirkung auf das Potential in für den Bodenkörper spezifischer Weise ihre Rollen getauscht haben. Der kleine K_4FeCN_6-Zusatz in Versuch 5 könnte höchstens noch die Chlorionenwirkung unterstützen (vgl. Tabelle 1), ist also eher noch geeignet, die elektrokinetische Bariumionenwirkung abzuschwächen. Dass trotzdem das Barium die positive Elektroendosmose des Bariumsulfats durchsetzt, beweist also nur noch mehr seine Wirksamkeit auf den Bariumsulfatniederschlag. Versuch 5 soll nur in Erinnerung zurückrufen, dass auch beim Bleichromat das Bariumion der Schwerlöslichkeit des Bariumchromats entsprechend elektrokinetisch recht wirksam war.

Zusammenfassung.

Es hat sich also für unsere Präparate Bariumsulfat, Zinkoxalat, Bleichromat und Silberchlorid in jeder Beziehung die im theoretischen Teil näher begründete Vermutung bestätigt, dass die besonderen Löslichkeitsbeziehungen der Niederschlagskomponenten zu den Ionen der Lösung für die elektrokinetischen Wirkungen der Lösungselektrolyte von spezifischem Einfluss sein würden. Dieser spezifische Effekt eines Ions der Lösung auf den Niederschlag trat auf, wenn das betreffende Ion mit einer Ionenkomponente des Niederschlags ein Salz von genügend kleinem Löslichkeitsprodukt ergab, so dass es die Konzentration dieser Niederschlagskomponente in der Lösung unter geeigneten Bedingungen herunterdrücken konnte. In solchen Fällen musste der

Elektrolyt zunächst die normale, in Konzentrationsketten messbare Potentialdifferenz ε zwischen dem Niederschlag, dessen Komponenten ja ihren Lösungsdruck beibehielten, und der Lösung beeinflussen. Bezeichnen wir nämlich den Lösungsdruck der Kationkomponente des Niederschlags mit $[K']_0$, den entsprechenden Lösungsdruck der Anionenkomponente mit $[A']_0$, die Konzentrationen der Kationen und Anionen in der Lösung mit $[K']$ und $[A']$, so ergibt sich ja nach Nernst

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[K']}{[K']_0} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{[A']}{[A'_0]}$$

und daraus folgt ja von vornherein die Beeinflussung von ε durch derartige Elektrolyte bei Konzentrationen, die desto kleiner sein durften, je kleiner das Löslichkeitsprodukt mit einer der Niederschlagskomponenten war.

Elektrokinetisch kommt aber nun nicht die Potentialdifferenz $\varepsilon = \varphi(i) - \varphi(0)$ zwischen dem Innern der Lösung und dem festen Salz selbst in Frage, sondern die Differenz zwischen dem Potential im Innern $\varphi(i)$ und dem Potential $\varphi(h)$ an der Grenze zwischen der noch frei verschieblichen Lösung und der am festen Körper unverschieblich haftenden Lösungshaut, also $\varphi(i) - \varphi(h) = \zeta$ in Betracht. Diese Lösungshaut macht ja die elektrokinetische Flüssigkeitsbewegung nicht mit. Von der Art der Elektrizitätsansammlung in dieser Haut hängt der Unterschied zwischen $\varphi(i) - \varphi(0)$ und $\varphi(i) - \varphi(h)$, also der Unterschied zwischen ε und ζ ab.

Greifen keine Adsorptionsvorgänge ein, so sammeln sich die der Ladung des Salzes entgegengesetzt geladenen Ionen zwecks Neutralisierung und Abschwächung der Wirkung der elektrischen Salzaufladung desto leichter an, je höher die Konzentration der in der Lösung vorhandenen Ionen (siehe theoretischer Teil) ist. Infolgedessen ist bei höheren Konzentrationen an der Grenze der festhaftenden Flüssigkeitshaut ein entsprechend grösserer Teil der Elektrizität neutralisiert. Mit anderen Worten, bei zu hohen Konzentrationen wird ζ gegenüber ε zu stark verkleinert [vgl. unsere Gleichungen (XXIa) usw.]. Man kann also, wie auch bekannt, zwecks ζ-Messungen die Konzentrationen der Elektrolyte nicht beliebig vergrössern, so dass also zur Erreichung derartiger spezifischer elektroendosmotischer Ioneneffekte nur Ionen verwendbar blieben, die genügend kleine Löslichkeitsprodukte mit den Niederschlagskomponenten aufwiesen.

Obige Salzniederschläge waren gerade aus folgenden Gründen geeignet (und in dieser Voraussicht auch gewählt), eine solche, wenn

vorhandene Spezifität, der elektrokinetischen Empfindlichkeit gegen eine Reihe von Ionen zu zeigen: Es lief nämlich die nach der Grösse geordnete Reihenfolge der Löslichkeitsprodukte der Salze der vier Kationkomponenten mit verschiedenen Anionen nicht parallel, sondern es bestanden von Niederschlag zu Niederschlag Umkehrungen dieser Reihenfolge. Das entsprechende galt für die Löslichkeitsprodukte aus den Anionkomponenten einiger unserer Niederschläge mit verschiedenen Kationen.

Für die Ionen, für die von Niederschlag zu Niederschlag sich die Reihenfolge ihrer genügend kleinen Löslichkeitsprodukte umkehrte, musste sich auch, wenn keine Adsorptionsvorgänge komplizierend eingriffen, die Reihenfolge der elektrokinetischen Wirksamkeit umkehren, und dies hat sich experimentell bestätigt.

Betrachten wir zunächst die Reihenfolgen der Löslichkeitsprodukte der Anionen der verwendeten Lösungen mit den Kationen der Niederschläge und die entsprechenden Reihenfolgen der elektrokinetischen Wirksamkeit der betreffenden Anionen.

1. Bariumsulfatniederschlag.

A. Löslichkeitsprodukte:

$$[Ba^{\cdot\cdot}]\cdot SO_4'']; \; [Ba^{\cdot\cdot}]\cdot[CrO_4''] < [Ba^{\cdot\cdot}]\cdot[C_2O_4''] < [Ba^{\cdot\cdot}]\cdot[JO_3']^2; \; [Ba^{\cdot\cdot}]\cdot Cl']^2.$$

B. Elektrokinetische Wirksamkeit:

$$[SO_4''] > [C_2O_4''] > CrO_4'' > JO_3'^{1}); \quad Cl'.$$

2. Bleichromatniederschlag.

A. Löslichkeitsprodukte:

$$[Pb^{\cdot\cdot}]\cdot[CrO_4''];\quad [Pb^{\cdot\cdot}]\cdot C_2O_4''];\quad [Pb^{\cdot\cdot}]\cdot[JO_3']^2 < [Pb^{\cdot\cdot}]\cdot[SO_4''].$$

B. Elektrokinetische Wirksamkeit:

$$JO_3'; \; C_2O_4'' > CrO_4'' > SO_4''.$$

3. Zinkoxalatniederschlag.

A. Löslichkeitsprodukte:

$$[Zn^{\cdot\cdot}]\cdot[C_2O_4] < [Zn^{\cdot\cdot}]\cdot[SO_4''].$$

B. Elektrokinetische Wirksamkeit:

$$C_2O_4'' > SO_4''.$$

---

[1]) Die Chromate fügen sich nicht genau in die Reihenfolge die den Löslichkeiten beim Neutralpunkt entsprechen würde. Es liegt dies daran, dass die betreffenden elektrokinetischen Messungen aus versuchstechnischen Gründen nicht in neutralen, sondern in sauren Lösungen vorgenommen wurde, bei der auch die Löslichkeit der Chromate in gleicher Weise wie ihre elektrokinetische Wirksamkeit von der oben angegebenen Reihe abweicht.

4. Silberchloridniederschlag.

A. Löslichkeitsprodukte:

$$[Ag^{\cdot}] \cdot [Cl'] < [Ag^{\cdot}]^2 \cdot [SO_4'']\,.$$

B. Elektrokinetische Wirksamkeit:

$$Cl' > SO_4''\,.$$

Wir betrachten jetzt die Beziehungen der Kationen der Lösung zu den Anionen der Niederschläge.

1. Bariumsulfatniederschlag.

A. Löslichkeitsprodukte:

$$[SO_4''][Ba^{\cdot\cdot}] < [SO_4''][Ag^{\cdot}]^2\,.$$

B. Elektrokinetische Wirksamkeit:

$$Ba^{\cdot\cdot} > Ag^{\cdot}\,.$$

2. Silberchloridniederschlag.

A. Löslichkeitsprodukte:

$$[Cl'] \cdot [Ag^{\cdot}] < [Cl'] \cdot [Ba^{\cdot\cdot}]\,.$$

B. Elektrokinetische Wirksamkeit:

$$Ag^{\cdot} > Ba^{\cdot\cdot}\,.$$

Die experimentell sich ergebende spezifische elektrokinetische Wechselbeziehung zwischen Elektrolyten der Lösung und Niederschlag entsprach also völlig diesen Löslichkeitsbeziehungen zu den Niederschlagskomponenten, wie dies in der wiederholten einander entsprechenden Umkehr der beiden Reihen sich deutlich ausdrückt. Es sind also Adsorptionskräfte zur Erklärung dieser Erscheinungen nicht nötig, wohl aber können diese Erscheinungen dadurch unter Umständen noch verstärkt werden. Dass gleichsinnige spezifische Adsorptionswechselbeziehungen durchaus mit der Kleinheit der Löslichkeitsprodukte vielleicht sogar in kausaler Beziehung stehen können, wurde zu Beginn des experimentellen Teiles bereits eingehend erörtert. Sie würden die Spezifität dieser elektrokinetischen Wechselbeziehungen unter geeigneten Umständen nur noch stärker zum Ausdruck bringen in Form einer additiven Komponente [vgl. Gleichungen (IXA), (IXB), (XA) und (XB)].

Die Vergleichung der elektrokinetischen Wirkung der Anionen wurde in vielen Fällen derart vorgenommen, dass man sie mit zwei Kationen in Lösung brachte, wobei das eine Kation elektrokinetisch stark wirksam, das andere Kation möglichst schwach wirksam sein

musste (als elektrokinetisch wirksame Ionen bewerten sich in vielen Fällen die stark adsorbierbaren Wasserstoffionen). Durch Variation des Verhältnisses der wirksamen zu den unwirksamen Kationen — bei gleichbleibender Gesamtkationenkonzentration — liess sich die elektrokinetisch positiv aufladende Wirkung der Kationen beliebig variieren. Es wurde die negativ aufladende Tendenz der verschiedenen Anionen nun danach verglichen, einen wie grossen Kationenantagonismus sie noch eben zu überwinden imstande waren, indem sie ein positives Ausgangspräparat negativ umzuladen vermochten.

Hatte man nur ein negatives Ausgangspräparat zur Verfügung, so wurde ermittelt, wie stark man die Kationwirkung zu variieren hatte, um gerade gegen die antagonistische Anionenwirkung eine positive Aufladung zu erzwingen.

Entsprechend wurde im wesentlichen bei der Vergleichung der Kationen vorgegangen.

So konnten also in dieser Weise eine Reihe spezifischer aus chemischen Überlegungen mit gewisser Wahrscheinlichkeit zu erwartender elektrokinetischer Wechselbeziehungen zwischen den untersuchten festen Körpern und den Ionen der verwendeten Lösungen vermutet und gefunden werden.

Zum Schlusse ist es mir ein Bedürfnis, vor allen Dingen Herrn Geheimrat Le Blanc und auch Herrn Professor Drucker, die mir mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut.
Januar 1925.

Elektron und Lichtquantum vom experimentellen Standpunkt.

Nobel-Vortrag, gehalten zu Stockholm am 23. Mai 1924.

Von

Robert Andrews Millikan.

Übersetzt von Clara v. Simson.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 2. 25.)

Die Tatsache, dass sich die Naturwissenschaft auf zwei Füssen, nämlich Theorie und Experiment, vorwärts bewegt, lässt sich nirgends besser veranschaulichen als auf den beiden Gebieten, zu denen ich in geringem Masse beitragen durfte, wofür Sie mir die grosse Ehre erwiesen haben, mir den Nobelpreis für Physik für das Jahr 1923 zuzuerkennen.

Manchmal wird der eine, manchmal der andere Fuss zuerst vorangestellt; aber dauernder Fortschritt wird nur durch den Gebrauch der beiden erreicht — sei es durch Aufstellen einer Theorie und nachträglicher Prüfung derselben, sei es durch Aufdecken neuer Beziehungen beim Experimentieren und Nachziehen des theoretischen Fusses, der dann weiter vorgeschoben wird und so fort in unendlichem Wechsel.

Der diesjährige Spruch lautet, dass der Preis „für Arbeiten über die elektrische Elementarladung und über Lichtelektrizität“ verliehen ist. Auf beiden Gebieten war meine Arbeit die des reinen Experimentators, dessen vornehmste Aufgabe es ist, möglichst zuverlässige experimenta crucis anzugeben, um die Gültigkeit oder Ungültigkeit der von anderen Forschern aufgestellten Theorien zu ermitteln.

Die Annahme elektrischer Teilchen oder Atome ist schon 170 Jahre alt und geht auf Benjamin Franklin zurück, der um 1750 schrieb: „Die elektrische Materie besteht aus ausserordentlich feinen Teilchen, da sie gewöhnliche Materie, selbst die dichteste, mit solcher Leichtigkeit durchdringen kann, dass sie keinen merklichen Widerstand erfährt."

Diese theoretische Vorstellung wurde im einzelnen von Wilhelm Weber[1]) in Arbeiten aus dem Jahre 1871 entwickelt. Der numerische Wert der elementaren Elektrizitätseinheit wurde zuerst von G. Johnstone Stoney[2]) 1881 in gewissen Grenzen geschätzt, und 1891 gab dieser Physiker ihr den Namen „das Elektron"[3]).

1897 kam der experimentelle Fuss voran mit J. J. Thomsons und Zeemans Bestimmung der sogenannten spezifischen Ladung $\frac{e}{m}$ durch zwei völlig verschiedene Methoden. Diese und ähnliche Versuche verschafften innerhalb weniger Jahre der Elektronentheorie fast allgemeine Anerkennung bei den Physikern.

Indessen gab es — selbst unter Leuten von wissenschaftlichem Ruf — noch wenigstens zwei Jahrzehnte lang Zweifler, die die Meinung vertraten, dass der augenscheinliche Einheitscharakter der Elektrizität nur ein statistisches Phänomen sei. Und was die gebildeten Nicht-Wissenschaftler betrifft, so existiert noch heute bei ihnen ein sehr allgemeines und ernsthaftes Missverständnis über die Bedeutung unserer heutigen schlagenden Beweise. Ein hervorragender Literat sprach kürzlich vom Elektron nur als „von der letzten naturwissenschaftlichen Hypothese, die ihrerseits dem Abrakadabra von morgen weichen wird."

Daher ist es vielleicht nicht unangemessen, heute zu versuchen, so exakt wie möglich einige Züge der bestehenden experimentellen Lage zu beleuchten und zu streben, recht scharf zwischen der Theorie und einigen neuerdings festgestellten Tatsachen zu unterscheiden.

[1]) Werke IV, S. 281.

[2]) Phil. Mag. **11**, 384 (1881).

[3]) Es ist sehr wünschenswert, dass diese historisch korrekte, ethymologisch höchst passende und überall anerkannte Bezeichnung beibehalten wird (vgl. unter vielen andern Rutherfords Ansprache als Vorsitzender der British Association 1923, Nernsts Theoretische Chemie, letzte Auflage usw.). Ohne Zusatz oder einschränkendes Adjektiv gebraucht, mag das Wort Elektron nach unserem Belieben, wie es im gewöhnlichen Gebrauch geschieht, sowohl die Art selbst, die Einheitsladung, wie auch das negative Glied der Art bedeuten, genau wie das Wort „man" im Englischen sowohl das genus homo wie das männliche Geschlecht der Menschheit bezeichnet. Es ist kein Gewinn an Bequemlichkeit, wenn man „positives Elektron" durch „Proton" ersetzt; aber andererseits ein deutlicher Verlust in logischer, ethymologischer und historischer Beziehung.

Als direktester und eindeutigster Beweis für die Existenz des Elektrons wird wahrscheinlich allgemein ein Versuch angesehen, den ich bequemlichkeitshalber den Öltropfenversuch nennen werde. Aber ehe ich die Bedeutung dieses Fortschritts diskutieren kann, muss ich Sie bitten, zuerst die Antwort des Experimentators auf die sehr grundlegende, aber häufige Frage geben zu dürfen: Was ist Elektrizität? Seine Antwort ist naiv, aber einfach und bestimmt. Er gibt sofort zu, dass er über das letzte Wesen der Elektrizität nichts weiss.

Er beginnt vielmehr mit einigen einfachen und bekannten Versuchen und gibt dann einige Definitionen, die nur Beschreibungen der Versuche sind und daher absolut nichts Hypothetisches enthalten.

Zunächst bemerkt er die Tatsache, dass ein Markkügelchen oder ein Papierschnitzel nach Berührung mit einem Glasstabe, der mit Seide gerieben wurde, eine neue und auffallende Eigenschaft erhalten hat: dass es nämlich mit einer beträchtlichen und leicht messbaren Kraft bestrebt ist, sich von dem Stabe zu entfernen. Er beschreibt diese Tatsache und gibt gleichzeitig zu, dass er von weiter nichts als dem Vorhandensein dieser Kraft weiss, indem er ein neues Wort einführt und sagt, das Markkügelchen ist in einen positiv elektrischen Zustand versetzt, oder einfach, es hat eine positiv elektrische Ladung erhalten. Dann misst er den Betrag der Ladung durch die Grösse der beobachteten Kraft.

Ähnlich findet er, dass das Markkügelchen nach Berührung mit einem Hartgummistabe, der mit Katzenfell gerieben wurde, angezogen wird, und er verfährt in der Beschreibung dieses Versuchs so, dass er sagt, das Kügelchen hat jetzt eine Ladung negativer Elektrizität erhalten. Sobald man nun findet, dass das Markkügelchen durch Berührung irgendeines Körpers oder durch irgendeinen anderen Vorgang in den Stand gesetzt ist, sich in einer der beschriebenen Weisen zu verhalten, hat es definitionsgemäss eine Ladung positiver oder negativer Elektrizität erhalten. Unser gesamtes Denken über Elektrizität geht von diesen beiden einfachen Versuchen und diesen beiden Definitionen aus.

Um nun eine möglichst eindeutige Entscheidung über die Richtigkeit oder Unrichtigkeit der Franklinschen Hypothese des elektrischen Teilchens oder Atoms fällen zu können, war es klar, dass man die Ladung auf dem Markkügelchen auf den kleinst möglichen Betrag vermindern musste, dass man diese Ladung um die winzigsten Schritte, die möglich waren, verändern musste, und dass man dann nachsehen musste, ob die Kräfte, die in einer gegebenen Entfernung vom Glas-

stabe (d. h. in einem konstanten Felde) darauf wirkten, irgendein Bestreben zeigten, in Einheitsschritten grösser oder kleiner zu werden.

Der Erfolg der Versuche, die zuerst 1909 angestellt wurden, hing völlig von dem Entwurf des Apparats, d. h. von den Verhältnissen der Teile ab.

Das Markkügelchen selbst, das die kleinstmögliche Ladung aufzunehmen hatte, musste natürlich der kleinste kugelförmige Körper sein, den man finden konnte, dessen Masse dabei aber konstant bleiben musste; denn eine sich stetig ändernde Gravitationskraft würde in ihrer Wirkung auf die Bewegung des geladenen Körpers von einer sich stetig ändernden elektrischen Ladung nicht unterscheidbar sein.

Auch ein inhomogener oder nicht kugelförmiger Körper konnte nicht verwendet werden; denn die auf das Markkügelchen wirkende Kraft musste durch die Geschwindigkeit gemessen werden, die sie ihm

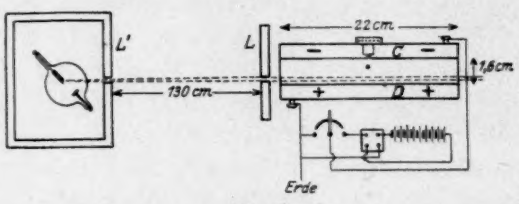

Fig. 1.

Ein zerstäubter Öltropfen wird über die Platte C geblasen. Er sinkt durch ein Loch in C in den Raum zwischen C und D, wo er dadurch auf und ab bewegt wird, dass das elektrische Feld zwischen C und D ein- und ausgeschaltet wird. Seine Ladung kann geändert werden, indem die Luft unter ihm durch Röntgenstrahlen ionisiert wird, die durch die Bleiblenden L' und L einfallen.

erteilte, und diese Kraft lässt sich nur dann aus der Geschwindigkeit berechnen, wenn die Oberfläche kugelförmig und die Dichte absolut konstant ist. Aus diesen Gründen wurde als Ersatz für das Markkügelchen ein einzelnes Öltröpfchen von etwa $^1/_{1000}$ mm Durchmesser gewählt, das aus einem gewöhnlichen Zerstäuber geblasen und in eine Atmosphäre gelassen wurde, die von Konvektionsströmen durch passende thermostatische Einrichtungen völlig frei war. Der Glasstab, der das konstante elektrische Feld lieferte, wurde natürlich durch die beiden Platten C und D (Fig. 1) eines Luftkondensators ersetzt; die eine Platte (D) war mit dem positiven, die andere (C) mit dem negativen Pol einer Batterie durch einen Schalter verbunden (vgl. Fig. 1), um je nach Belieben das Feld ein- oder ausschalten zu können.

Um die Kraft, die auf das geladene Öltröpfchen wirkte, sehr genau messen zu können, war es notwendig, die Geschwindigkeit über einen

Weg von ungefähr 1 cm messen zu können. Dies ist eine der wichtigsten Forderungen an die Apparatur, deren Übersehen bei einigen späteren Beobachtern Fehler verursacht hat. Dieser Weg von 1 cm und die Konstanz des Feldes bedingten dann die ungefähre Grösse der Platten, deren Durchmesser in der Ausführung 22 cm betrug bei einem Plattenabstand von 16 mm.

Auch die Feldstärke — ungefähr 6000 Volt pro Zentimeter — war wesentlich und stellte Forderungen, die für Arbeiten dieser Art neu waren. Sie war der Faktor, der den möglichen Fehlschlag in Erfolg verwandelte. Tatsächlich war die Natur hier sehr entgegenkommend. Denn sie liess ein wenn auch enges Bereich von Feldstärken, innerhalb dessen solche Versuche möglich sind. Es müssen nämlich die Tropfen so gross sein, dass die sogenannte Brownsche Bewegung fast zu vernachlässigen ist; sie müssen rund und homogen sein, leicht sein und nicht verdampfen; der Abstand muss gross genug sein, um die Zeiten bei der Bewegung des Tröpfchens genau bestimmen zu können, und das elektrische Feld muss so stark sein, dass es die Schwerkraft überwiegt, wenn es einen nur mit ein oder zwei Elektronen geladenen Tropfen aufwärts zieht. Kaum irgendeine andere Zusammenstellung von Dimensionen, Feldstärken und Material hätte die erreichten Ergebnisse liefern können. Hätte die Elektronenladung ein Zehntel ihres wirklichen Wertes betragen, oder das sogenannte Funkenpotential in Luft wäre nur ein Zehntel des Wahren, hätte man niemals die hier gegebenen experimentellen Tatsachen feststellen können.

Die Beobachtungen, die die unzweideutige Antwort auf die Frage nach der atomistischen Struktur der Elektrizität gaben, gingen folgendermassen vor sich: Der Tropfen wurde geladen, meist durch den Reibungsvorgang, der mit dem Zerstäuben verbunden ist; den geladenen Tropfen liess man langsam durch ein kleines Loch in der Mitte der Platte C in den Raum zwischen C und D sinken, mass dann seine Fallgeschwindigkeit unter dem Einfluss der Schwerkraft bei ausgeschaltetem elektrischen Felde und seine Steiggeschwindigkeit entgegen der Schwerkraft bei eingeschaltetem elektrischen Felde, und wiederholte diese Messungen, nachdem man die Ladung auf dem Tropfen mittels einer beträchtlichen Anzahl verschiedener Verfahren geändert hatte. Diese Ladungsänderung geschah z. B. durch Ionisation der Luft gerade unter dem Tropfen durch α-, β- oder γ-Strahlen des Radiums, durch Belichtung des Tropfens selbst mit ultraviolettem Licht, durch Einstrahlung von Röntgenstrahlen entweder auf den Tropfen selbst oder darunter usw. Die jetzt wohlbekannten Ergebnisse dieser La-

dungsänderungen, wie sie in einzelnen Fällen in der beigefügten Tabelle gezeigt sind, waren:

Fallzeit durch 1·303 cm im Schwerfeld in Sek.	Steigzeit durch 1·303 cm im elektrischen Feld in Sek.	Mittlere Steigzeiten im elektrischen Feld in Sek.	Divisoren für die Geschwindigkeit im elektrischen Feld	Das Elektron in Geschwindigkeitsmass
120·8	26·2			
121·0	11·9			
121·2	16·5			
120·1	16·3	67·73	1	3·007
120·2	26·4	26·40	2	3·009
119·8	67·4	16·50	3	2·993
120·1	26·6	11·90	4	3·008
—	16·6			
120·2	16·6			
—	16·4			
120·2	68·0			
119·9	26·4	Mittlere Fallgeschwindigkeit im Schwerefeld 120·35		

1. Man konnte das Tröpfchen völlig entladen, so dass es innerhalb der Beobachtungsfehler — einem kleinen Bruchteil eines Prozents — den Zentimeter im Schwerefeld bei eingeschalteter elektrischer Potentialdifferenz von 10000 Volt zwischen C und D in genau der gleichen Zeit durchfiel, die es für die gleiche Entfernung ohne Feld gebrauchte.

2. Es konnte mit einer bestimmten Geschwindigkeit im elektrischen Felde begabt werden (entsprechend 67·7 Sekunden in unserem Spezialfall), die nach Wunsch reproduziert werden konnte, die aber die kleinste Geschwindigkeit war, die das gegebene Feld dem Tropfen verlieh. Auch war diese Geschwindigkeitsänderung, die durch das Einfangen eines Elektrons verursacht wurde, keineswegs klein, so dass sie etwa schwer zu beobachten und zu messen gewesen wäre. Sie war im Gegenteil oft grösser als die Geschwindigkeit, die das Schwerfeld verlieh und stellte, wie in dem angeführten Fall, eine Richtungsänderung dar, so dass sie auffallend und unverkennbar war.

3. Geschwindigkeiten zwei-, drei-, vier-, fünfmal so gross usw. (immer innerhalb der Beobachtungsfehler von höchstens einem Prozent) konnten dem Tröpfchen verliehen werden, aber nie irgendein Bruchteil dieser Geschwindigkeiten.

Wer diesen Versuch gesehen hat, und Hunderte von Forschern haben ihn beobachtet, hat buchstäblich das Elektron gesehen. Denn

er hat (in Geschwindigkeitsmass) die kleinste elektrische Kraft gemessen, die ein gegebenes elektrisches Feld jemals auf das Markkügelchen ausüben kann, das Markkügelchen, mit dem er arbeitet und durch dessen Bewegungen er die Elektrizität selbst definiert. Ferner hat er gefunden, dass dieses Etwas, das Elektrizität zu nennen er sich entschlossen hat, nur in solchen Mengen auf sein Markkügelchen gebracht oder von ihm entfernt werden kann, die bewirken, dass diese bewegende Kraft entweder auf Null sinkt oder sich um bestimmte ganzzahlige Vielfache der kleinsten beobachteten Kraft vermehrt.

Hätte jemand einen Fussball gesehen, von dem ein anderer ihm erzählt hätte, dass es das Elektron sei, würde er viel weniger sicher sein, dass das Gesehene der Wirklichkeit entspräche, als es der ist, der sich mit dem beschriebenen Versuch vertraut gemacht hat. Mit seiner Hilfe kann er — in der Weise wie es die Tabelle zeigt — die Zahl der Elektronen einer gegebenen kleinen Ladung zählen mit genau der gleichen Sicherheit, mit der er seine Finger oder Zehen zählt. Man muss zugeben, dass, wenn er bis zu 200 Elektronen in einer gegebenen Ladung gezählt hat, seine Beobachtungsfehler es ihm unmöglich machen, zwischen 200 und 201 zu unterscheiden, so dass der Schluss, dass grosse elektrische Ladungen ebenso aufgebaut sind, wie die Ladungen, die er zählen kann, natürlich eine Verallgemeinerung vorstellt, die aber offenbar nicht sehr ungewiss ist.

Aber das Elektron selbst, das er gemessen hat, wie es der Fall in der Tabelle zeigt, ist weder eine Ungewissheit noch eine Hypothese. Es ist eine neue experimentelle Tatsache, die unsere Generation, in der wir leben, zuerst gesehen hat, die aber jeder, der will, von jetzt an sehen kann.

Die Messung des Elektrons, nicht wie oben in Geschwindigkeitseinheiten, die es einem gegebenen Öltröpfchen verleiht, sondern in absoluten elektrostatischen Einheiten schloss in sich Beobachtungen der beschriebenen Art an Tausenden von Tropfen verschiedener Grösse, aus einer Anzahl verschiedener Substanzen, umgeben von einer grossen Zahl verschiedener Gase bei in weiten Grenzen variierten Drucken, von Atmosphärendruck bis zu $1\frac{1}{2}$ mm Quecksilber.

Auch verlangte sie die Arbeit von Jahren, um genaue Werte der inneren Reibung der Gase zu finden und um festzustellen, wie das „Stokessche Gesetz“ modifiziert werden musste, um das vollständige Fallgesetz eines Teilchens durch Gas, bei welcher Dichte es auch sei,

zu geben. Aber dies alles interessiert hier nur, weil es [vgl. Fig. 2 [1])] zeigt, wie ausnahmslos alle Beobachtungen an allen Gasen und allen Substanzen auf denselben absoluten Wert des Elektrons hinstreben, auf den Schnittpunkt auf der $e^{3/2}$-Achse der Figur. Aus diesem Schnittpunkt ist der Betrag des Elektrons $e = 4{\cdot}774\,(\pm 0{\cdot}005)\cdot 10^{-10}$ absolute elektrostatische Einheiten direkt abgelesen.

Nach zehnjähriger Arbeit anderer Laboratorien, in der Methoden und Resultate geprüft wurden, die in Verbindung mit den Öltröpfchenuntersuchungen — 1909 bis 1923 publiziert — erhalten waren, besteht jetzt praktisch allgemeine Übereinstimmung über ihre Richtigkeit, trotz der Spiessruten lebhafter Kritik, die sie zu laufen hatten.

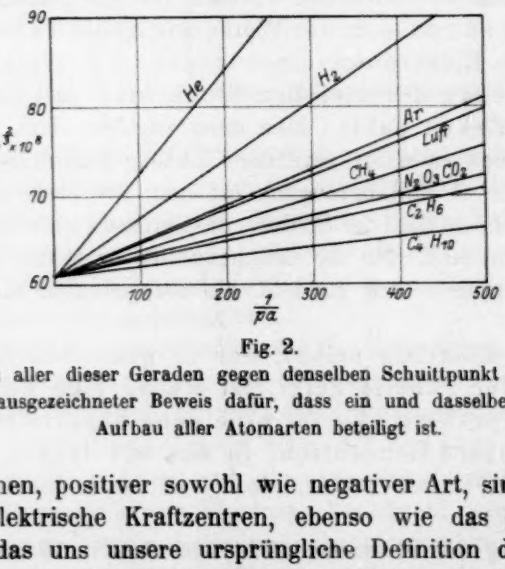

Fig. 2.

Die Konvergenz aller dieser Geraden gegen denselben Schuittpunkt auf der vertikalen Achse ist ein ausgezeichneter Beweis dafür, dass ein und dasselbe Elektron an dem Aufbau aller Atomarten beteiligt ist.

Elektronen, positiver sowohl wie negativer Art, sind also nur beobachtete elektrische Kraftzentren, ebenso wie das geladene Markkügelchen, das uns unsere ursprüngliche Definition der elektrischen Ladung gab, mit dem Unterschied, dass Elektronen in ihrer Ladung unveränderlich sind, während sich Markkügelchenladungen ändern, weil sie aus verschiedenen Elektronenzahlen aufgebaut sind. Weiter: Seit Rowland vor Jahren bewies, dass elektrische Ströme einfach elektrische Ladungen in Bewegung sind, schliesst der Beweis, dass elektrische Ladungen aus einer bestimmten Zahl diskreter elektrischer

[1]) Diese stammt aus einer Wiederholung meiner Beobachtungen in verschiedenen Gasen durch meinen Assistenten Dr. Yoshio Ishida. Für ähnliche Beobachtungen an verschiedenen Tropfensubstanzen siehe The Electron, rev. Ed. 1924, University of Chicago-Press.

Teilchen, den Elektronen, aufgebaut sind, den anderen in sich, dass elektrische Ströme nichts weiter sind, als das Treiben ungeheurer Schwärme dieser Elektronen durch Leiter.

Über die Dimensionen der Elektronen brauchen wir im allgemeinen nichts zu wissen, d. h. sie mögen beide für praktische Zwecke als Punktladungen betrachtet werden, obgleich, wie man wohl weiss, das positive eine 1845 mal so grosse Masse hat, wie das negative. Warum dies so ist, weiss niemand. Es ist eine weitere experimentelle Tatsache.

Ebenso ist wohl bekannt, dass wir jetzt die genaue Zahl positiver und negativer Elektronen in jedem Atom zählen können; dass wir die positiven alle dem Kern zuschreiben können; dass wir die negativen teils in den äusseren Teilen zerstreut, teils im Kern gebunden finden; dass die Zahl der äusseren negativen Elektronen sich von Eins im Wasserstoff um Einheitsschritte bis zu 92 im Uran ändert und dass die Zahl der negativen im Kern durch die Differenz zwischen Atomgewicht und Atomnummer gegeben ist.

Werden wir jemals finden, dass das positive oder negative Elektron teilbar ist? Das wiederum kann niemand wissen; aber wir können einige Schlüsse aus der Geschichte des chemischen Atoms ziehen. Von ihm wird manchmal gedankenlos gesagt, es sei explodiert; aber natürlich weiss jeder Naturwissenschaftler, dass es kein Jota seiner alten Realität oder seiner alten Lebenskraft eingebüsst hat. Vom experimentellen Standpunkt war das Atom des Chemikers völlig in den Gesetzen der konstanten und multiplen Proportionen der Verbindungen enthalten. Für die Zwecke, für die die Vorstellung verwendet wurde, nämlich die der chemischen Verbindung, ist das chemische Atom noch jetzt ebenso die letzte Einheit, wie sie es je gewesen ist.

Ähnlich ist es nicht wahrscheinlich, dass das Gebiet, auf dem das Elektron schon als Einheit gefunden wurde, nämlich das der Atomstruktur, jemals eine andere Einheit gebrauchen wird. Die neuen Tatsachen, die diese Generation entdeckt hat, sind sicherlich bleibendes Erbteil für die Nachkommen. Sollte das Elektron je unterteilt werden, so wird es wahrscheinlich geschehen, weil der Mensch mit neuen Mitteln, die den Röntgenstrahlen und der Radioaktivität so unähnlich sind, wie diese den chemischen Kräften, wieder ein anderes Gebiet eröffnet, wo Elektronen zertrümmert werden mögen, ohne eine der Einheitseigenschaften zu verlieren, die sie in den Beziehungen gezeigt haben, in denen wir sie bis heute untersuchten.

Das zweite Gebiet, auf dem ich laut Ihrem Spruche versucht habe, einen Schritt weiter zu kommen und geholfen habe, den experimentellen Fuss dem theoretischen nachzuziehen und noch vorzustellen, ist das Reich der Ätherwellen. Auf diesem Gebiet habe ich seit dem Jahre 1904 versucht, einen eindeutigen Nachweis für die Thomson-Planck-Einsteinsche Vorstellung der lokalisierten strahlenden Energie zu finden.

Diese Vorstellung wurde in ihrer allgemeinsten Form 1903 von J. J. Thomson[1]) benutzt, um zwei neu entdeckte experimentelle Tatsachen zu erklären, nämlich:

1. dass Röntgenstrahlen alle Atome eines durchstrahlten Raumteils bis auf einen ausserordentlich kleinen Bruchteil — ungefähr eines auf 1000 Billionen — durchsetzen, ohne irgendwelche Energie an sie abzugeben, aber hier und da ein Atom finden, aus dem sie ein Elektron mit gewaltiger Geschwindigkeit herausschleudern;

2. dass ultraviolettes Licht die von Lenard[2]) 1902 entdeckte erstaunliche Fähigkeit besitzt, Elektronen aus Metalloberflächen zu treiben mit einer Energie, die gleich bleibt, ob die Entfernung des Lichts gross oder klein ist, d. h. die unabhängig von der Intensität der Quelle ist.

Diese Thomsonsche halbkorpuskulare Vorstellung von lokalisierter strahlender Energie wurde 1905 von Einstein[3]) aufgegriffen, der daraus zusammen mit der Existenz der Quanten, die Planck[4]) durch seine Analyse der Strahlung des schwarzen Körpers entdeckte, eine Gleichung erhielt, die nach Einsteins Meinung den Energieaustausch zwischen Ätherwellen und Elektronen beherrschen sollte, nämlich:

$$\frac{1}{2} mv^2 = h\nu - p.$$

Hier stellt der erste Ausdruck die Energie des fliehenden Elektrons dar, der zweite Plancks Energiequantum für das benutzte Licht und der letzte die Arbeit, die notwendig ist, um das Elektron aus dem Metall abzulösen.

Alle Anstrengungen waren von Anfang an auf genaue experimentelle Energiemessungen der Elektronenemission gerichtet, bald als Funktion der Temperatur, dann der Wellenlänge, des Materials (Kontaktpotentialbeziehungen). Nach zehn Jahren des Probierens, Änderns,

[1]) Vgl. Silliman Lectures of Yale University 1903.
[2]) Ann. d. Physik **8**, 149 (1902).
[3]) Ann. d. Physik **17**, 132 (1905); **20**, 199 (1906).
[4]) Verh. d. D. Physik. Ges. **2**, 202, 237 (1900).

Lernens und auch manchmal Fehlgreifens ergab die Arbeit 1914, entgegen meiner eigenen Erwartung, den ersten direkten experimentellen Beweis[1]) der genauen Gültigkeit der Einsteinschen Gleichung innerhalb enger Fehlergrenzen und die erste lichtelektrische Bestimmung des Planckschen h. Die erreichte Genauigkeit war gegen 0·5%, damals die weitaus beste. Fig. 3 gibt das Schema der benutzten Apparatur. Fig. 4 und 5 stellen die genauesten Untersuchungen an einem bestimmten Metall (Natrium) dar und zeigen die völlige Eindeutigkeit des Ergebnisses.

Auch diese Arbeit, wie die über das Elektron, hatte unerbittlicher Kritik standzuhalten; denn bis 1916 war nicht nur die Frage lebendig, ob es überhaupt eine Grenzgeschwindigkeit der Emission gäbe, sondern andere Beobachter, die geglaubt hatten, es gäbe eine lineare Beziehung zwischen Energie und Frequenz, hatten nicht die Naturkonstante h als Faktor gefunden. Aber heute ist es nicht zuviel gesagt, dass der wirklich überwältigende Beweis von der genauen Gültigkeit der Einsteinschen Gleichung und ihrer sehr allgemeinen Anwendbarkeit, der innerhalb der jetzt engen Grenzen der Versuchsfehler durch die Experimente vieler verschiedener Beobachter mit mehreren Methoden in den verschiedensten Laboratorien erbracht ist, vielleicht die hervorragendste sowohl wie die erstaunlichste Leistung der experimentellen Physik während der letzten 10 Jahre gewesen ist.

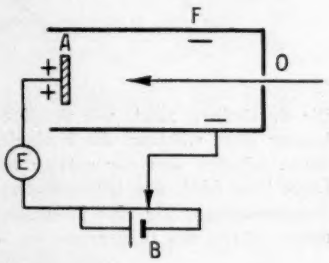

Fig. 3.
Monochromatisches Licht fällt durch O auf das Metall A, aus dem es Elektronen treibt. Die kinetische Energie, mit der diese Elektronen A verlassen, wird durch die positive Potentialdifferenz gemessen, die man zwischen A und F anlegen muss, damit gerade keine Elektronen F erreichen. Ein übergehender Elektronenstrom wird in E angezeigt.

Die Geschichte dieses bemerkenswerten Fortschritts ist kurz die folgende: Ein oder zwei Jahre nach den oben beschriebenen lichtelektrischen Untersuchungen fanden Duane[2]) und seine Mitarbeiter den eindeutigen Beweis einer Beziehung, die die Umkehrung der Einsteinschen darstellt. Sie bombardierten eine Metallscheibe mit Elektronen bekannter und konstanter Energie und fanden, dass die Grenz-

[1]) Phys. Rev. **4**, 73 (1914); **6**, 55 (1915); **7**, 362 (1916).

[2]) Phys. Rev. **6**, 66 (1915); Proc. Nat. Acad. **2**, 90 (1916); Phys. Rev. **7**, 599 (1916); **9**, 568 (1917); **10**, 624 (1917).

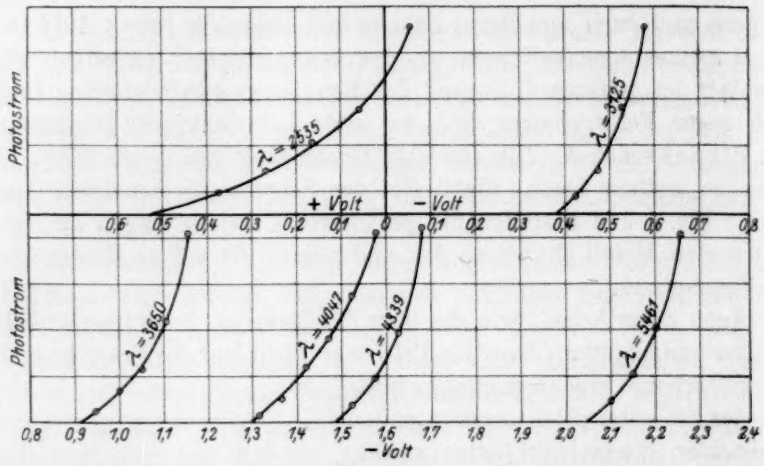

Fig. 4.

Die Darstellung zeigt, wie deutlich die Energie der Photoelektronen von A (vgl. Fig. 3) kleiner wird, während die Wellenlänge in fünf Stufen wächst (oder die Frequenz kleiner wird), nämlich von der extrem ultravioletten Linie $\lambda = 2535$ bis zur starken grünen Linie $\lambda = 5461$ des Quecksilberspektrums. Dies wird dadurch dargestellt, dass die Achsenschnittpunkte der Photostromkurven immer weiter nach rechts rücken. (Die untere Hälfte des Diagramms ist das rechte Ende der oberen Hälfte, das nur der Bequemlichkeit halber darunter gedruckt ist.)

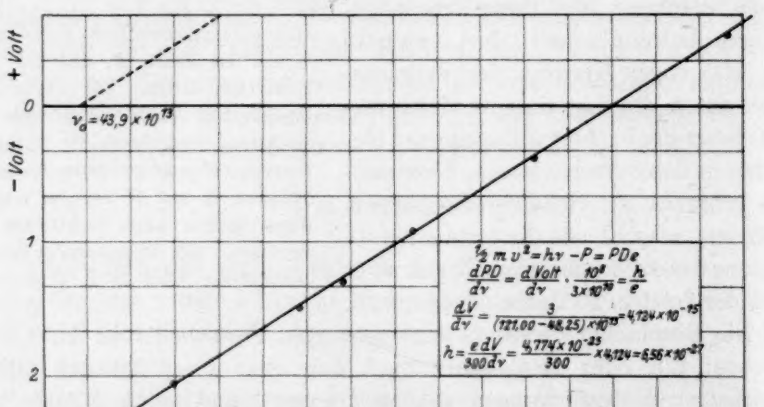

Fig. 5.

Die Darstellung zeigt nicht nur, dass eine sehr genaue lineare Beziehung zwischen der Elektronenenergie (den Schnittpunkten der Fig. 4) und der wirkenden Lichtfrequenz besteht, sondern es ist in der rechten unteren Ecke gezeigt, dass der numerische Wert des Verhältnisses $6{\cdot}56 \cdot 10^{-27}$ beträgt, was gut mit anderen Bestimmungen des Planckschen „h" übereinstimmt. Dies war die erste direkte Bestimmung (1914) dieser grundlegenden Konstanten.

frequenz der erregten Ätherwellen (meist Röntgenstrahlen) sehr genau durch $\frac{1}{2} mv^2 = h\nu$ gegeben war.

D. L. Webster[1]) bewies dann, dass die charakteristischen Röntgenfrequenzen der Atome genau bei der Potentialdifferenz erregt werden, bei der die Energie des Elektronenstroms, der die Atome trifft, den Wert erreicht, der durch $h\nu = \frac{1}{2} mv^2$ gegeben ist, worin ν jetzt die Frequenz der sogenannten Absorptionskante ist.

Andererseits massen De Broglie in Frankreich[2]) und Ellis in England[3]) mit grosser Genauigkeit die Geschwindigkeit der Elektronen, die aus verschiedenen Atomen und aus verschiedenen Niveaus eines gegebenen Atoms durch hochfrequente Strahlung gerissen werden und verifizierten so in diesem Hochfrequenzgebiet genau die gleiche Einsteinsche Gleichung $\frac{1}{2} mv^2 = h\nu - p$, deren Gültigkeit ich für ultraviolette und sichtbare Strahlung gefunden hatte.

Parallel mit dieser Entwicklung ging die weitgehende Bearbeitung des grossen Gebiets der sogenannten Ionisations- und Anregungspotentiale. Auch hier wurde die gleiche gegenseitige Beziehung zwischen Frequenz und Elektronenenergie benutzt und bestätigt, die in der Einsteinschen Gleichung festgestellt ist und in ihrer Umkehrung den Eckstein der Bohrschen epochemachenden Deutung der Spektrallinien bildet. Alle diese Arbeiten über Ionisationspotentiale gehen von den grundlegenden Versuchen von Franck und Hertz[4]) aus, aber seit 1916 ist das Gebiet sehr eifrig und erfolgreich in Amerika, besonders durch Foot und Mohler, Wood, Davis und Goucher, Mc Lennan und andere[5]) bearbeitet worden.

Ich denke, dass angesichts all dieser Methoden und Untersuchungen die allgemeine Gültigkeit der Einsteinschen Gleichung jetzt überall zugegeben ist, und so weit mag die Wirklichkeit der Einsteinschen Lichtquanten als experimentell bestätigt angesehen werden. Schon dies mit den sich daraus ergebenden Folgerungen stellt einen Fortschritt von ausserordentlicher Wichtigkeit dar. Es verleiht heute

---

[1]) Proc. Nat. Acad. **3**, 181 (1917); **6**, 26, 39 (1920).

[2]) Vortrag vor dem 3. Solvay-Congress 1921.

[3]) Proc. Roy. Soc. **99**, 261 (1921).

[4]) Verh. d. D. Physik. Ges. **15** und **16** (1914).

[5]) Report Photoelectric Con. National Research Council 1921; auch Foot und Mohler, The Origin of Spectra 1922.

der Physik ihren grössten Reiz. Die Tatsachen der Relativität sind unwichtig dagegen. Auf Grund welcher Vorstellungen auch immer die Einsteinsche lichtelektrische Gleichung entstanden ist, die Tatsache, dass Ätherwellen durch Elektronen in Atomen absorbiert werden können, und dass diese Elektronen mit einer Anfangsenergie $h\nu$ (ν ist die Frequenz der einfallenden Ätherwelle) austreten, und die Umkehrung, dass, wenn Elektronen bekannter Energie $\frac{1}{2}mv^2$ auf Atome geschossen werden, sie Ätherwellen hervorrufen, deren Frequenz genau aus der besprochenen Beziehung berechnet werden kann, stellt eine neue experimentelle Entdeckung von ganz der gleichen Bedeutung für die Physik dar, wie die Entdeckung der atomistischen Struktur der Elektrizität selbst. Definiert man das Lichtquantum als die letzte übertragbare und in diesem Sinne Einheitsenergiemenge $h\nu$, so ist die Existenz des Lichtquants eine bewiesene experimentelle Tatsache. Aber die Vorstellung räumlich begrenzter Lichtquanten, aus der Einstein seine Gleichung herleitete, kann man noch längst nicht als bewiesen ansehen, da es bisher noch nicht möglich war, sie mit den zahlreichen wohlbestätigten Interferenzerscheinungen in Einklang zu bringen. Ob der Reaktionsmechanismus zwischen Ätherwellen und Elektronen seinen Sitz in den unbekannten Zuständen und Gesetzen innerhalb des Atoms hat, oder primär in der wesentlich korpuskularen Thomson-Planck-Einsteinschen Vorstellung der strahlenden Energie zu suchen ist, ist die alle beschäftigende Ungewissheit an den Grenzen der modernen Physik.

1921 [1]) dachte ich, ich hätte einen neuen Schritt der Lösung entgegen getan, als ich zeigte, dass beim lichtelektrischen Vorgang die Lichtenergie $h\nu$ nicht nur durch Atomelektronen, sondern auch durch die freien Elektronen (d. h. Leitungselektronen) der Metalle aufgenommen wird. Denn dies schien den Absorptionsmechanismus völlig aus dem Atom zu entfernen und die Fähigkeit, freien oder gebundenen Elektronen die Energie $h\nu$ mitteilen zu können, zu einer dem Licht selbst zuzuschreibenden Eigenschaft zu machen.

Aber ein Jahr später machte eine schöne Entdeckung von Klein und Rosseland [2]) diesen Schluss überflüssig. Denn sie zeigten, wie zuerst Dr. Epstein betonte, dass es einen Zwischenprozess gibt, nämlich einen Zusammenstoss zweiter Art, durch den die Energie verlustlos auf indirektem Wege von der Lichtquelle auf das Leitungselektron

[1]) Phys. Rev. **18**, 236 (1921).
[2]) Zeitschr. f. Physik (1922).

übertragen werden kann, so die Notwendigkeit der direkten Übertragung umgehend. Hiernach konnte der Absorptionsprozess noch ein Vorgang im Atom sein und die absorbierte Energie erst später durch einen Stoss zweiter Art einem freien Elektron übertragen werden. Diese wichtige Entdeckung liess also unser Wissen vom räumlich begrenzten Lichtquantum genau auf dem alten Stand.

Indessen hat im letzten Jahre ein junger amerikanischer Physiker Arthur H. Compton[1]) unter Benutzung der Nadelstrahlung ein neues Phänomen aufgewiesen, das zum mindesten die Fruchtbarkeit der Einsteinschen Hypothese zeigt. Compton geht noch einen Schritt weiter als Einstein, indem er nicht nur die Existenz von Lichtquanten annimmt, sondern auch, dass bei dem Zusammenstoss zwischen einem Lichtquant und einem freien Elektron die Gesetze von der Erhaltung der Energie und der Bewegungsgrösse beide gelten. Diese Annahme setzt ihn in den Stand, genau zu berechnen, um wieviel die Frequenz der Ätherwellen, die mit freien Elektronen zusammengestossen sind, verringert wird. Denn er kann den Energiebetrag berechnen, den die Ätherwelle dem Elektron beim Zusammenstoss mitteilt, woraus sich dann der Energieverlust, d. h. die $h\nu$-Verminderung der Welle selbst ergibt. Experimentell findet er, dass ungefähr die berechnete Frequenzerniedrigung auftritt, wenn monochromatische Röntgenstrahlen von Molybdän durch Kohle gestreut werden. Ferner hat Ross[2]) dies Resultat mit der photographischen Methode kontrolliert.

Weil Duane und seine Mitarbeiter keine Spur des Comptoneffekts finden konnten, haben Becker, Watson und Smythe[3]) ganz kürzlich Streuungsversuche von derselben Art wie Ross sie anstellte, wiederholt; sie benutzten aber Aluminium als Streuer und fanden auf einer Platte, die mit hoher Auflösung aufgenommen war, die sogenannte α-Dublettlinie des Molybdäns als deutlich beobachtbares Dublett nach grösseren Wellenlängen verschoben. Und zwar war der Betrag der Verschiebung hier mit einer Genauigkeit von 1% messbar und stimmte innerhalb dieser engen Grenze mit dem durch die Comptonsche Gleichung vorausgesagten überein. Fig. 6 zeigt eine dieser neuen Aufnahmen, auf der sowohl die α- wie die β-Linie des Molybdäns nach grösseren Wellenlängen um den richtigen Betrag, d. h. nach α_c und β_c durch Streuung an Aluminium verschoben sind. Man kann also wohl ohne Zögern sagen,

[1]) Phys. Rev. **21**, 483 (1923); **22**, 409 (1923).
[2]) Proc. Nat. Acad. **9**, 246 (1923).
[3]) Proc. Phys. Soc., April 1924 und Phys. Rev., Juni 1924.

dass nicht nur die Einsteinsche Gleichung ausserordentlichen Erfolg aufweist, sondern augenblicklich ebenso die Einsteinsche Vorstellung.

Aber ehe sie nicht die Interferenzerscheinungen und die anderen bisher mit ihr unvereinbaren Effekte erklären kann, müssen wir unsere volle Zustimmung zurückhalten. Möglicherweise bringen die letzten von Duane, Compton, Epstein und Ehrenfest unternommenen Schritte die Frucht, selbst die Interferenz unter die Gewalt der räumlich begrenzten Lichtquanten zu bringen. Aber bisher ist der Weg dunkel.

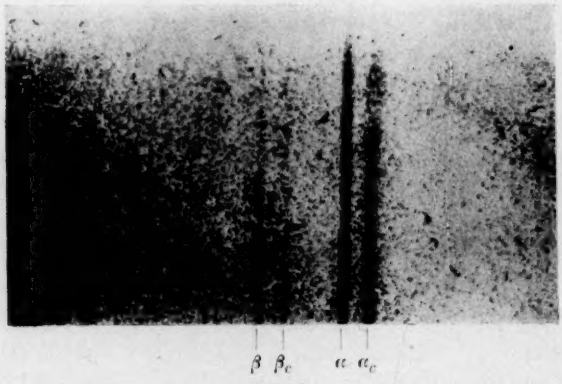

Fig. 6.

Der Compton-Effekt. Diese Aufnahme wurde von den Herren Becker, Smythe und Watson im April 1924 gemacht. Sie zeigt in α und β zwei Röntgenlinien und in α_c und β_c die entsprechenden nach dem Rot zu verschobenen Linien, die dadurch entstehen, dass α und β mit den Elektronen von Aluminium zusammengestossen sind. Diese wichtige neue Erscheinung wurde quantitativ durch A. H. Compton vorausgesagt auf Grund der einfachen Annahme, dass die gewöhnlichen Stossgesetze auch noch gelten, wenn ein von ihm angenommenes Einsteinsches Lichtquantum ein Elektron trifft. Es ist dies der jüngste Erfolg der Einsteinschen Theorie.

Über die thermische Dissoziation des Calciumkarbonats und die Differentialmethode. II.[1]

Von

Leonid Andrussow.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 3. 25.)

1. Einleitung.

Über den thermischen Zerfall des Calciumkarbonats liegen zahlreiche Untersuchungen vor, deren Resultate jedoch keine Übereinstimmung zeigen. So erreicht die Dissoziationsspannung Atmosphärendruck bei etwa 812° C. nach H. Le Chatelier[2]), bei 898° C. nach J. Johnston[3]) bei $908 \pm 5°$ C. nach H. Riesenfeld[4]) und Pott[5]), bei 912° C. nach D. Zawrieff[6]) und über 1100° C. nach H. Debray[7]). Ausser diesen nach statischen Methoden ausgeführten Messungen wurde noch die Dissoziationstemperatur bei Kohlensäuredruck von 1 Atm. bestimmt: zu 825° von Brill[8]) nach der Temperaturgewichtsmethode (mittels Mikrowage), von Friedrich[9]) zu 910° bis 920° und von I. A. Hedvall[10]) 910° bis 926° C. nach der Zeit-Temperaturmethode.

[1]) Die Differentialmethode und der Apparat sind in der Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 273 (1925) beschrieben.

[2]) Compt. rend. **102**, 1243 (1883).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1357 (1908) und **32**, 938 (1910) und Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 737 (1909).

[4]) Journ. de chim. physique **7**, 561 (1909).

[5]) Dissertation, Freiburg 1905.

[6]) Compt. rend. **145**, 428 (1907).

[7]) Compt. rend. **64**, 603.

[8]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 275 (1905).

[9]) Zentralbl. f. Mineralogie **1912**, 654.

[10]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **98**, 47 (1916).

A. Herzfeld[1]) stellte fest, dass beim mehrstündigen Brennen im Kohlensäurestrom bei 900° C. aus Kalkstein die Kohlensäure vollständig ausgetrieben wurde, dagegen blieb Marmor bei 900° C. unzersetzt und wurde nur bei 1030° C. vollständig gebrannt.

Diese grosse Unstimmigkeit gab, bei der technischen Bedeutung des Calciumkarbonats, den Anlass, mittels der von mir beschriebenen sehr empfindlichen Differentialmethode eine möglichst exakte Dissozia-

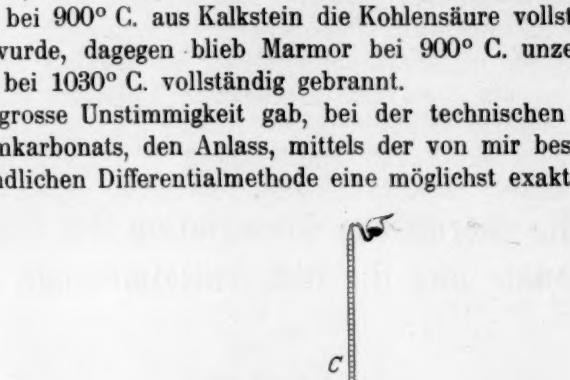

Fig. 1.

tionsisochore aufzustellen, die Reaktion auf ihre Kinetik zu untersuchen und die Fehlerquellen der Messungen zu ermitteln.

Da die Differentialmethode und der Apparat in meiner früheren Arbeit (loc. cit.) eingehend beschrieben sind, werden an dieser Stelle nur einige Änderungen und Ergänzungen mitgeteilt. Durch folgende Konstruktion des Untersuchungsrohres und des Ofens (Fig. 1) wird ein gleichmässiges Erhitzen der zu untersuchenden Substanz erzielt: Um ein massives Stahlrohr *3* ($^{30}/_{16}$ mm Durchmesser) ist, durch Asbestpapier getrennt, eine Heizspirale aus Chromnickeldraht gewickelt und der so

[1]) Z. Ver. f. Rübenzuckerindustrie **1897**, 820.

gebildete Heizkörper durch Diatomitziegel *4* und Asbestpappe von aussen isoliert. Das enge Quarzröhrchen[1]) (3 bis 5 mm Durchmesser) mit einer für die Substanz am Ende angebrachten Erweiterung (12 bis 13 mm Durchmesser) wird in das Stahlrohr (16 mm) hineingeschoben und mit dem Differentialmanometer verbunden (durch Schliff oder elastischen Druckgummischlauch). Ein Asbestring verhindert die unmittelbare Berührung des Untersuchungsrohres mit dem Stahl. Eine grössere Ausstrahlung findet nur längs des engen Quarzröhrchens statt; dieses muss genügend lang sein, um im Fall einer Assoziation das Gas auf dem Wege zur Substanz zu erwärmen und auf diese Weise die Temperaturänderungen zu vermeiden. Da der erhitzte Teil des Untersuchungsrohres klein ist (3 bis 4 ccm), wird die Korrektion für die rein thermische Kontraktion oder Ausdehnung minimal ($^1/_4$ bis $^1/_2$ mm auf 1° C.) und kann meist vernachlässigt werden.

Das Untersuchungsröhrchen zusammen mit dem Thermoelement kann leicht abgenommen werden, um eine Kontrolle des Fortschritts der Reaktion durch Wägung des Präparats auszuführen. Man kann aber nach einer Eichung des Apparats (Fig. 1) den letzteren direkt für analytische Zwecke benutzen: Die Druckzunahme multipliziert mit dem entsprechenden Faktor ergibt das Volumen der entwickelten Kohlensäure, und somit ist der Gewichtsverlust der Substanz bekannt. Zwecks Ermittlung des Faktors schliesst man zum Seitenrohr *2* (das nach der Eichung zugeschmolzen wird) eine Glasbürette an, drückt langsam eine bestimmte Gasmenge hinein und misst den Ausschlag. Beim Verbinden des Untersuchungsrohres mit dem Differentialmanometer *D* allein entspricht 1 mm des Manometerausschlages 0·0003 bis 0·004 ccm (0·6 bis $8{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$ g CO_2); diese Empfindlichkeit ist die der Mikroanalyse. Bei Verbindung mit Quecksilbermanometer *C* ist der empirisch ermittelte Faktor[2]) gleich 0·009 bis 0·1 ccm, und, falls noch das Vorstossgefäss *E* angeschlossen ist, kann die gewöhnliche Analyse vorgenommen werden.

---

[1]) Die Reaktion $CaCO_3 + SiO_2 \rightleftarrows CaSiO_3 + CO_2$ in dem Quarzrohre ist bei Temperaturen bis 950° C. nicht bemerkbar. Nur bei langdauerndem Erhitzen auf 980° bis 1022° C. wurde eine geringe Bildung von $CaSiO_3$ aus Calciumoxyd und Quarz konstatiert. Bei höheren Temperaturen muss anstatt Quarz ein anderes Material verwendet werden (Platin, Porzellan). Nach A. Hedvall [Zeitschr. f. anorg. Chemie **98**, 44 (1914)] findet eine langsame Reaktion zwischen SiO_2-Glas und CaO von etwa 1000° C. statt. Die Bildungstemperatur der Calciumsilikate fand O. Boudouard [Journ. Ir. and Steel In. 339, 1905] über ihren Schmelzpunkt (1444° C.), Gobb [Journ. Soc. Chem. Ind. **29**, 71 (1910)] unter 1400° C.

[2]) Siehe § 2 voriger Arbeit (der Faktor ist abhängig vom Durchmesser des Manometers und vom Druck).

2. Reaktionsgeschwindigkeiten.

Vergleicht man bei denselben Spannungsbedingungen Calciumkarbonat mit Cadmiumkarbonat, so sind die Zersetzungs- und Rückbildungsgeschwindigkeiten bei Calciumkarbonat um 15 bis 30mal grösser als bei Cadmiumkarbonat, was in erster Linie dem zur Dissoziation des $CaCO_3$ notwendigen höheren Temperaturgebiet zugeschrieben werden muss. Die Reaktionsverzögerung ist bei gefälltem Calciumkarbonat kaum bemerkbar; nur bei sehr langsamem Erwärmen (1° in 10 Minuten) konnte, ohne dass die Dissoziation eingetreten wäre, eine Überhitzung auf 5° C. erzielt werden. Dagegen zeigen Marmor und Kalkspat eine starke Verzögerung. 2.2 g Marmor aus Karrara wurden drei Stunden lang auf 893° C. bei 760 mm erhitzt ohne zu zerfallen. Eine geringe Dissoziation (1 mm pro Minute) trat bei 901° C. (das ist eine Überhitzung von 20° C.) ein und vergrösserte sich bei derselben Temperatur in je 10 Minuten von 2 auf 65, 68, 81, 90 und $102 \cdot 10^{-5}$ g pro Minute; danach aber war die Dissoziationsgeschwindigkeit bis zu 884° C. messbar, und bei 882°, also bei der Gleichgewichtstemperatur, trat die Assoziation ein.

Tabelle 1.

V = Reaktionsgeschwindigkeit in 10^{-5} g pro eine Minute. Temperaturänderung 0·2 bis 0·3° C. in einer Minute. Kohlensäuredruck 764 mm *Hg*. Gleichgewichtstemperatur 882° C. Etwa zur Hälfte zersetztes $CaCO_3$ (0·8 g). + = Dissoziation.

$T°$ C.	V	$T°$ C.	V	$T°$ C.	V
500	0·23	878	− 13	884	+ 27
540	0·75	880	− 4	883	+ 0·5
555	0·9	882	+ 5	882	− 19
668	8·7	883	+ 27	881	− 108
692	10	884	+ 52	880	− 162
700	13	887	+ 92	879·5	− 225
715	15	890	+ 200	879	− 284
725	16	891	+ 390	878	− 364
732	20	892	+ 492	877	− 390
741	21	892·5	+ 684	876	− 396
754	31	893	+ 924	873	− 420
775	42	893·5	+1140	869	− 390
796	53	894	+1464	865	− 270
818	68	895	+1800	860	− 230
841	62	...	+....	850	− 162
847	60	889	+ 328	855	− 90
857	46	888	+ 252	849	− 48
862	30	887	+ 142	848	− 48
870	24	885	+ 34	846	− 45
874	21			840	− 45

Ganz analog wie bei Cadmiumkarbonat, jedoch viel leichter, kommt man zu dem System CaO, $CaCO_3$, CO_2, bei welchem die Assoziations- und Dissoziationsgeschwindigkeit annähernd gleich und gut messbar sind.

Über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck und von der Temperatur ist dasselbe wie bei Cadmiumkarbonat zu sagen. Deshalb seien hier die Ergebnisse nur eines Versuches mitgeteilt (Tabelle 1, Fig. 2). Unter anderem sieht man folgendes: Die Reaktionsgeschwindigkeitskurve ist je nach der Richtung des Versuches

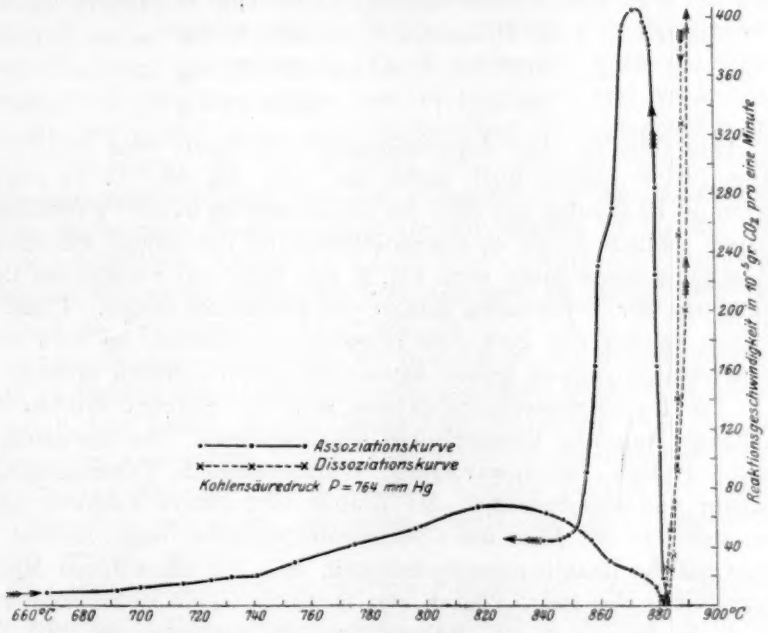

Fig. 2.

verschieden; unmittelbar nach der Dissoziation verläuft die Assoziation bedeutend lebhafter, und ihre Geschwindigkeit vermindert sich stark mit der Rückbildung der eben zersetzten Karbonatteilchen. Die verhältnismässig schnelle Temperaturänderung (0·2° bis 0·3° C. pro Minute) hat eine scheinbare Verschiebung des Gleichgewichtspunktes hervorgerufen (vgl. bei $CdCO_3$, Fig. 3b).

Calciumoxyd unterliegt bei der Assoziation denselben Gleichgewichtsbedingungen wie Calciumkarbonat, einerlei ob es durch mässiges Erhitzen von gefälltem Calciumkarbonat oder durch scharfes Brennen von Marmor hergestellt war. Damit ist die Abwesenheit der etwaigen

Zwischenprodukte, die in der Literatur[1]) häufig als wahrscheinlich angenommen wurde, exakt bewiesen.

Die beschleunigende Wirkung der Feuchtigkeit tritt besonders bei der Assoziation hervor. Gebrannter Kalk (0·82 g) mit Spuren von Wasser absorbierte in Kohlensäureatmosphäre (760 mm *Hg*)

bei	Zimmertemperatur	$0{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$ g CO_2
„	220° C.	$35 \cdot 10^{-5}$ g „
„	270° C.	$112 \cdot 10^{-5}$ g „
„	320° C.	$360 \cdot 10^{-5}$ g „
„	370° C.	$540 \cdot 10^{-5}$ g „
„	400° C.	$2400 \cdot 10^{-5}$ g „

in einer Minute. Die Assoziationsgeschwindigkeit stieg bei weiterer Temperaturerhöhung noch mehr, fing aber bei 480° C. an stark zu fallen (in 10 Minuten von 3600 bis 90, danach bis $6 \cdot 10^{-5}$ g pro Minute). Dieser schnelle Abfall ist charakteristisch für den lebhaft verlaufenden Reaktionsprozess (siehe auch Fig. 2) und kann seine Erklärung in der Sättigung der bevorzugten Stellen des Präparates finden. Lässt man jedoch danach nur kurz eine Dissoziation eintreten, so wird wieder eine verhältnismässig grosse Assoziationsgeschwindigkeit erreicht.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind mit anderen Worten stark abhängig von der Vorgeschichte des Präparates. Die Verteilung der festen Phasen, Diffusionsvorgang, Wärmeausgleich, Feuchtigkeitsgrad, Grösse und Beschaffenheit der Körner und andere Faktoren haben, besonders in der Nähe des Gleichgewichtspunktes, einen solchen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, dass die eigentlichen Mengenverhältnisse der festen Phasen erst in zweiter Linie zu berücksichtigen sind. So kann z. B. ein Präparat von 1% Karbonat und 99% Oxyd eine grössere Dissoziationsgeschwindigkeit als ein Präparat von 99% Karbonat zeigen. Alle genannten Faktoren wirken nur verzögernd oder beschleunigend; dagegen ausschlaggebend sind die Temperatur- und Spannungsbedingungen, und nur bei Überschreitung des Gleichgewichtspunktes ändert die Reaktion ihre Richtung[2]).

---

[1]) Raoults, Compt. rend. **92**, 189 (1881); de Forcrand, Ann. de Physik et Chem. **28**, 413 (1903).

[2])s E muss leider hier auf die vollständige Wiedergabe des Beobachtungsmaterials der kinetischen Untersuchungen verzichtet werden: wie bei $CdCO_3$ sind die Einflüsse verschiedener Faktoren sehr veränderlich und umständlich zu eliminieren, so dass eine strenge mathematische Behandlung schwer durchzuführen ist. Bei grösseren Abständen vom Gleichgewichtspunkt sind die Versuche leichter reproduzierbar.

3. Fehlerquellen und Untersuchungsgang.

Calciumkarbonat besitzt wie auch andere Substanzen besonders im pulverisierten Zustand ein geringes Wärmeleitungsvermögen[1]). Beim Erhitzen oder Abkühlen entsteht deshalb eine gewisse Temperaturdifferenz[2]) zwischen der Mitte des Präparates und seiner äusseren Schicht. Diese Differenz wächst je schneller die Temperatur geändert wird und je grössere Mengen des Präparates angewendet werden. Die Bestimmungen geben verschiedene Resultate, je nachdem, an welcher Stelle des Präparates man die Temperatur misst und je nach der Beschaffenheit des zu untersuchenden Systems. Wenn z. B. das letztere aus viel Karbonat und sehr wenig Oxyd besteht, so spielt die überwiegende Rolle die Dissoziation, und es stellt sich ein Druck entsprechend der höchst (wenn auch stellenweise oder einstweilig) erreichten Temperatur ein. Dieser Druck fällt unmessbar langsam mit der Temperaturerniedrigung, und wir bekommen bei den Messungen zu hohe Spannungen (Messungen mit grossen Mengen $CaCO_3$ und mit grossem schädlichem Raum; Le Chatelier). Umgekehrt, wenn die Assoziation überwiegt, geben die Bestimmungen zu niedrige Drucke, bzw. zu hohe Temperaturen (Zawrieff, Pott, loc. cit.). J. Johnston (loc. cit.) suchte diese Schwierigkeiten dadurch zu überwinden, dass er nur 0·1 g Calciumkarbonat verwendete und mit einem Gasraum arbeitete, der nur 5 ccm fasste. Jedoch besteht das Bedenken, dass die zur Untersuchung angewandte Menge (1 Millimol) für die Empfindlichkeit der statischen Methode nicht ausreicht. Leider fehlen in der Arbeit die Zeitangaben, aus denen man sehen konnte, ob das Gleichgewicht wirklich erreicht worden ist.

Eine Reihe von Versuchen, die zur Feststellung der Fehlerquellen angestellt wurde, zeigt, dass bei nicht gleichmässig erhitztem Präparat (0·4 bis 0·8 g) die Schwankungen in den Werten der Dissoziationstemperatur bis $\mp 12°$ C. und sogar mehr wachsen. Bei grösseren Substanzmengen werden die Fehler sehr erheblich. Damit kann man auch die variablen Werte von Pott (loc. cit.) erklären: Bei 892° C. wurde z. B. von ihm ein Druck gefunden, der zwischen 593 und 776 mm schwankt.

Verschiedene, wenn auch geringe Verunreinigungen (z. B. H_2O, $MgCO_3$), die stets in den Präparaten vorhanden sind und nur langsam

[1]) C. H. Lees, Proc. Roy. Soc. **50**, 422 (1892); Referat: Zeitschr. f. Krist. **24**, 622 (1895); O. Peirce und R. W. Wilson, Proc. Amer. Acad. **36**, 13 (1900).

[2]) Substanzschiffchen aus Metall erhöhen diese Temperaturdifferenz und sind deshalb zu vermeiden.

und bei hohen Temperaturen sich zersetzen und verflüchtigen, sind sehr lästig für die Bestimmungen, besonders bei niedrigen Dissoziationsspannungen (Pott, Zawrieff, loc. cit.).

Folgender Untersuchungsgang schliesst die geschilderten Fehler im wesentlichen aus und erlaubt auch die in der Natur vorkommenden Substanzen zu untersuchen. Lässt man die Substanz sich mehrmals zersetzen und rückbilden, so kommt man zu einem empfindlichen Präparat[1]) zu einem System, bei welchem die Dissoziation und die Assoziation in der Nähe des Gleichgewichtspunktes annähernd gleiche und gut messbare Geschwindigkeiten haben. Gleichzeitig befreit man sich von den flüchtigen Verunreinigungen und überwindet die etwaigen Verzögerungen. Unter strenger Beibehaltung der in § 5 der vorigen Arbeit erwähnten Bedingungen bestimmt man[2]) zuerst einige Punkte der Isochore bei höheren Temperaturen und Drucken, dann bei niedrigen, schliesslich nochmals bei höheren. Der Gleichgewichtspunkt ist am besten ermittelt, wenn die Sperrflüssigkeit im Differentialmanometer längere Zeit (15 bis 30 Minuten) auf ein und demselben Niveau bleibt, bzw. den kleinen, oft kaum bemerkbaren Schwankungen der Ofentemperatur folgt; bei einem Abstand vom Gleichgewichtspunkte (1° bis 2° C.; bzw. 1 bis 10 mm *Hg*) ist die Reaktionsrichtung schon ganz eindeutig.

Bei Drucken unter 15 mm *Hg* wurden die Messungen statisch ausgeführt; wobei vielfach der Kohlensäurerest bis auf Bruchteile vom Millimeter vom Präparat absorbiert wurde und somit die Anwendung einer teuren Quecksilberpumpe erspart blieb.

Wie die genauen Schmelzpunktsbestimmungen eine Verwendung kleiner Mengen der zu untersuchenden Substanz verlangen, so auch die Messungen der Dissoziationstemperatur. Deshalb muss man immer einen möglichst empfindlichen Apparat benutzen und die Menge der Substanz so wählen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bequem messbar bleibt.

4. Vergleich der Methoden.

Von den Vorzügen der Differentialmethode sind zu erwähnen:

1. Ihre grosse Empfindlichkeit ermöglicht kleine Mengen oder schwer dissoziierbare Substanzen mit grosser Genauigkeit zu untersuchen.

[1]) Man verwendet 0·8 bis 0·6 g $CaCO_3$ und weniger, je nach der Empfindlichkeit des Apparates.

[2]) Vor jeder Versuchsreihe muss der Apparat auf Vakuumdichtigkeit geprüft und mit reiner Gasphase gefüllt werden.

2. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind zu jeder Zeit und bei beliebigen Druck- und Temperaturbedingungen messbar.

3. Die Substanz kann leicht entsprechend behandelt werden, wobei man von beliebiger fester Phase ausgehen kann.

4. Die leichte Beseitigung der Verunreinigungen und der Verzögerungserscheinungen gestattet es, beliebige Mineralien zu untersuchen.

5. Beständige Volumkontrolle (Mikroanalyse) und leichte Gewichtskontrolle sind besonders geeignet, die Zusammensetzung der etwaigen Zwischenprodukte festzustellen.

6. Die kinetischen Untersuchungen und die Aufstellung der Isochore können schnell und auf verschiedenen Wegen ausgeführt werden.

Die Differentialmethode könnte man auch als Kompensationsmethode bezeichnen. Sie kann übrigens als eine Vereinigung der statischen, dynamischen[1]) und Temperatur-Gewicht-Methode angesehen werden. Da die Reaktionen mit grosser Wärmetönung verknüpft sind, so tritt stets eine geringe, der Reaktionsrichtung entsprechende Temperaturänderung ein, unabhängig von der vorgenommenen Erwärmung. Jedoch ist diese Änderung nur in Gebieten bemerkbar, die von dem Gleichgewichtspunkte so weit entfernt sind, dass die Reaktionsgeschwindigkeit grössere Beträge annimmt. Die auf dieser Erscheinung aufgebaute Methode (Temperatur-Zeit-Diagramme) gibt nur grobe Eingabelung des Gleichgewichtspunktes, und ihre Ergebnisse sind nur als erste Näherung zu betrachten (Friedrich, Hedvall, loc. cit.).

5. Isochore.

Bei der Aufstellung der Reaktionsisochore des Systems $CaCO_3$, CaO, CO_2 wurden als Ausgangssubstanzen verschiedene Präparate des Calcits wie des Calciumoxyds verwendet: 1. gefälltes Calciumkarbonat (Calcit), (Kahlbaum, D. A. B. 5, puriss.), 2. Marmor aus Karrara, 3. Kalkspatkristall aus Island, 4. Calciumoxyd aus (1) durch Glühen hergestellt, 5. Calciumoxyd aus Marmor (Kahlbaum, D.A.B. 5). Da bei Temperaturen über 450° C. von allen anderen Phasen des Calciumkarbonats (amorphe, Vaterit, Aragonit) nur Calcit allein stabil ist[2]), so ist das thermische Verhalten aller Modifikationen des Calciumkarbonats über diese Temperatur das gleiche wie beim Calcit.

---

[1]) Centnerszwer und Andrussow, Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 79 (1924).

[2]) Mugge, N. Jahrb. f. Min. usw., Beilagebd. **14**, 246 (1901); Boeke, Zeitschr. f. anorg. Chemie **50**, 244 (1906); H. Bäckström, Zeitschr. f. physik. Chemie **97**, 179 (1921); Zentralbl. **1921**, III, 211.

Die Gleichgewichtsbedingungen wurden auf verschiedenen Wegen festgestellt. Trotzdem war die Übereinstimmung bei allen Präparaten sehr gut, die grössten Schwankungen betrugen weniger als $\pm 2°$ C.

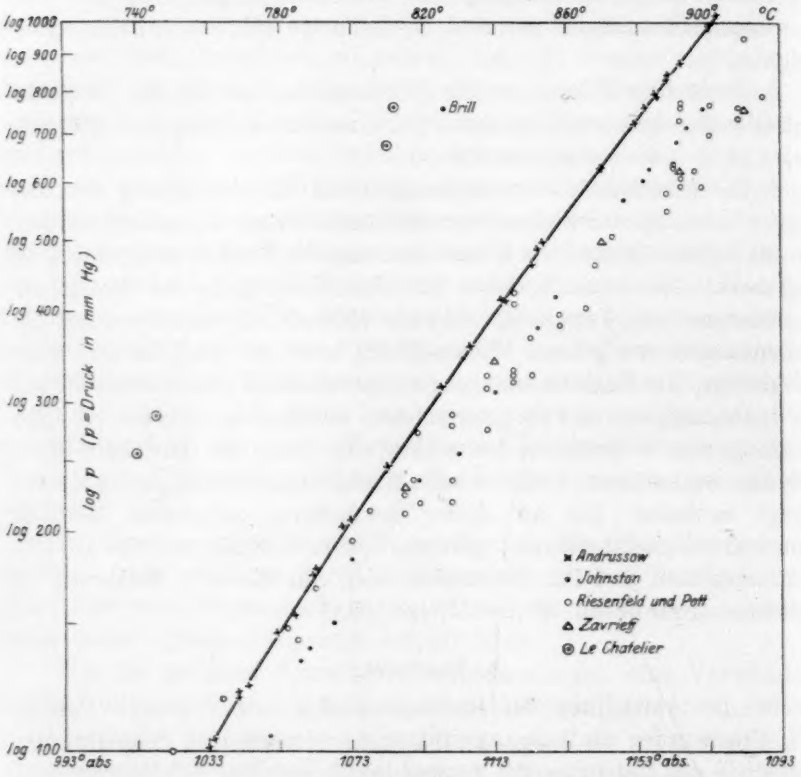

Fig. 3.

Die in der Tabelle 2 angegebenen Werte lassen sich durch folgende Intrapolationsformel ausdrücken:

$$\log p = -\,8731\,\frac{1}{T} - 0{\cdot}000866\,T + 1{\cdot}75\log T + 6{\cdot}0808 \Big]_{1175°\,\text{abs.} = 902°\,\text{C.}}^{779°\,\text{abs.} = 506°\,\text{C.}} \qquad (1)$$

(Bereich der Messungen 779° bis 1175° abs.; bzw. 0·2 bis 1005 mm *Hg*.)

Nach dieser Formel wurde die in der Fig. 3 angebrachte Isochore konstruiert, wobei die Gleichgewichtstemperaturen auf $\pm 1°$ C. genau geschätzt werden können.

Tabelle 2. Dissoziationsspannungen des Calciumkarbonats.

Temperatur	Druck in mm *Hg*	Druck[1]) in mm *Hg* nach	Temperatur	Druck in mm *Hg*	Druck[1]) in mm *Hg* nach

Tabelle 2. Dissoziationsspannungen des Calciumkarbonats.

Temperatur		Druck in mm *Hg*		Druck[1]) in mm *Hg* nach		
Grad Celsius	Grad abs.	beob.	ber.	Johnston	Riesenfeld und Pott	Zawrieff
506	779	0·2	0·18	—	—	—
553	826	0·7	0·8	—	20	—
564	837	1·1	1·2	—	30	—
588	861	2·2	2·1	1·2	—	—
596	869	2·9	2·65	—	—	—
599	872	3·0	2·9	—	—	—
606	879	3·3	3·3	2·3	—	—
609	882	3·6	3·6	—	—	—
610	883	4·0	3·7	—	—	—
616	889	4·5	4·35	—	—	—
632	905	6·3	6·5	4	—	—
637	910	7·75	7·6	—	—	—
646	919	10·1	9·5	—	—	—
647	920	10·3	9·6	—	42	—
658	931	12·1	12·3	—	—	—
668	941	15·3	15·4	—	48	—
668·5	941·5	15·5	15·6	—	—	—
672	945	17·3	17·0	—	—	—
672	945	16·8	17·0	14	—	—
675	948	18·0	18·1	—	—	—
686	959	23·0	23·0	—	54	—
691	964	26·0	26·2	19	—	—
695	968	28·4	28·1	—	—	—
697	970	30·2	29·4	—	—	—
699	972	31·0	31·0	—	—	—
700	973	31·4	31·2	25·3	50	43
704	977	33·1	33·8	26	61	—
722·5	995·5	50·0	49·7	—	—	—
723·5	996·5	50·5	50·5	—	72·5	—
725·5	998·5	52·0	52·2	—	—	69
750	1023	85·6	84·7	74	101	95
760	1033	100·4	102·1	—	—	—
761	1034	104	104	—	—	—
769	1042	118	120	—	118	—
769	1042	120	120	—	131	—
771	1044	122·5	124·5	—	—	—
779	1052	145·5	144·5	—	—	—
784	1057	153·5	157·6	130	—	—
789	1062	176	172	—	—	—
790	1063	178	175	144	177·2	—
797	1070	204	197·7	—	—	—
800	1073	208	208·1	183	195	197
810	1083	248	246·4	—	230	220
825	1098	316	314	—	—	—
833	1106	358	359·4	—	—	—
842	1115	412	416·7	—	—	—
843	1116	418	422·8	335	—	350
850	1123	463	469·7	—	369	—
852	1125	490	484·5	381	—	—
853·5	1126·5	500	495·8	—	370	—
870	1143	630	630	—	—	500
879	1152	721·5	722	590	—	—
882	1155	760	760	620	—	—
885	1158	789	794	—	—	—
885	1158	794	794	—	—	—
888	1161	840	830	—	549	—
888·5	1161·5	834	833	—	580	—
892	1165	876	872	700	(776)	626
900	1173	992	984·4	—	700	—
902	1175	1008	1005	—	—	—

[1]) Zum Teil interpoliert.

Die Messungen anderer Autoren[1]) (siehe Tabelle 3, Fig. 3) zeigen besonders bei Temperaturen von über 860° C. grosse Abweichungen. Bei diesen Messungen waren die in § 3 diskutierten Fehlerquellen wenig berücksichtigt, und es wurde nur reines Calciumkarbonat, nicht aber das vorbereitete System $CaCO_3$, CaO verwendet, was, wie oben gezeigt, zu grossen Fehlern führen kann. Die aussergewöhnliche Streuung der Messergebnisse, die übrigens in fast allen analogen Untersuchungen vorhanden ist, zeigt, dass hier die gründlichste Ermittlung und Beseitigung der Fehlerquellen von grösster Bedeutung ist.

6. Anwendungen.

Die abgeleitete Formel der Isochore in anderer Form geschrieben (p in mm)

$$\log p = -\frac{39908}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}75 \log T - \frac{0{\cdot}00396}{4{\cdot}571} T + 6{\cdot}0808 \qquad (2)$$

ist identisch mit der Nernstschen Näherungsformel (p in Atm.)

$$\log p = -\frac{Q_0}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}75 \log T - \frac{\varepsilon}{4{\cdot}571} T + 3{\cdot}2. \qquad (3)$$

Diese Formel gibt die Ergebnisse der Messungen sehr gut wieder, und zwar in einem Temperaturintervall von über 400° C. Es erwies sich, dass die höheren Glieder (mit T^2, T^3 ...) überflüssig und nicht genau zu ermitteln sind. Sie brauchen vielleicht nur bei Erweiterung der Messungen in höherem Temperatur- und Druckgebiet als Korrektionsglieder angebracht werden.

Die Gültigkeit der vereinfachten Näherungsformel

$$\log p = -\frac{Q_T}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}75 \log T + 6{\cdot}0808 \qquad (4)$$

(Q_T bedeutet annähernd die Wärmeentwicklung bei konstantem Druck, die durch Einsetzen des $\log p$-Wertes bei einer Temperatur T berechnet werden kann) ist auf ein bedeutend kleineres Intervall beschränkt: bei Calciumkarbonat erreichen die Differenzen zwischen den berechneten

---

[1]) Nach Johnston (loc. cit.):

$$\log p = -9340\frac{1}{T} + 1{\cdot}1 \log T - 0{\cdot}0012\,T + 8{\cdot}882;$$

und nach Riesenfeld (loc. cit.):

$$\log p = -9300\frac{1}{T} + 1{\cdot}75 \log T + 0{\cdot}011916\,T - 0{\cdot}000020323\,T^2 + 2{\cdot}446 \cdot 10^{-9}\,T^3 + 3{\cdot}2.$$

und beobachteten Werten bei einer Entfernung von 50° von der Temperatur T schon 25 bis 50% der Messergebnisse; bei Cadmiumkarbonat 10 bis 20%.

Q_0 in der Gleichung (3) gibt annähernd den Wert der Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt, und beträgt nach der Gleichung (2) 39908 Cal. Bei Zimmertemperatur beträgt nach der Gleichung (7) (siehe unten) ihr Wert $Q_{293} = 40110$ Cal., welcher mit den von Kohner[1]) kalorimetrisch bestimmten $Q_{293} = 39700 \mp 800$ Cal. gut übereinstimmt. Dagegen fanden Thomsen[2]) 42520 Cal. und de Forcrand[3]) 42000 (Calcit) und 43300 (gefällt, amorph).

In der oben erwähnten Nernstschen Näherungsformel (3) und (4) ist die „konventionelle chemische Konstante" für die Kohlensäure zu 3·2 experimentell ermittelt und gilt nur in Verbindung mit $1{\cdot}75 \log T$. Ferner wird in folgendem aus der Gleichung

$$\left.\begin{aligned} \log p &= -\frac{Q_0}{4{\cdot}571\,T} + \frac{1}{4{\cdot}571}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T \sum n C_p dT + i \\ &= -\frac{Q_0}{4{\cdot}571\,T} + \frac{1}{4{\cdot}571}(\Phi_{CaO} + \Phi_{CO_2} - \Phi_{CaCO_3}) + i \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

die Reaktionswärme beim absoluten Nullpunkt Q_0 und die wahre chemische Konstante der Kohlensäure i (in Atm.) berechnet[4]).

Zur Ermittlung der Φ-Werte ist die Kenntnis der Molwärmen C_p des CO_2, CaO und $CaCO_3$ im gesamten tieferliegenden Temperaturgebiet notwendig. Die bisher vorliegenden Messungen sind lückenhaft und nicht genügend genau. Deshalb hat Eucken[5]) auch den unmittelbar aus den optischen Messungen (in ultrarotem Spektralgebiet) sich ergebende Werte des Parameters der Planck-Einsteinschen Funktion ($\beta\nu$, sogenannte charakteristische Temperatur) verwendet. Eucken nimmt die Kohlensäuremolekel als völlig gestreckt an, vernachlässigt also den einen rotatorischen Freiheitsgrad (Rotation um die Achse hat

---

[1]) Dissertation, Berlin 1914.

[2]) Thermochemische Untersuchungen II.

[3]) Compt. rend. **146**, 511 (1907).

[4]) $i = \frac{S_0' - C_{p_0}}{4{\cdot}571}$ (in Atm.), wo $C_{p_0} = \frac{7}{2} R$ und S_0' die Entropiekonstante der Kohlensäure. Die Werte für $\log p$ wurden nach der Gleichung (1) genommen. Die Korrektionen wegen des nicht idealen Verhaltens des Gases wurden nicht angebracht.

[5]) Eucken und Mitarbeiter, Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 159 (1922); Zeitschr. f. Physik **29**, 1 (1924).

ein sehr kleines Trägheitsmoment) und setzt die Molwärme der Kohlensäure zu

$$C_p = \frac{7}{2} R + 2\varphi\left(\frac{900}{T}\right) + 2\varphi\left(\frac{3400}{T}\right), \qquad (6)$$

wo φ eine Abkürzung für die Planck-Einsteinsche Funktion darstellt. Nehmen wir ferner die Molwärme des Calciumoxyds und Calciumkarbonats nach Miething[1]) an, mit Veränderungen bei Calciumkarbonat nach Eucken, so kommt man zu folgenden Daten:

für Kohlensäure Molwärme nach Gleichung (6),

für Calciumoxyd

$$\Phi_{700} = 9{\cdot}76, \quad C_p = 11{\cdot}05 + 0{\cdot}0011\, T \text{ (oberhalb } 700^\circ \text{ abs.)}$$

für Calciumkarbonat

$$\Phi_{300} = 11{\cdot}25, \quad C_p = 14{\cdot}75 + 0{\cdot}00182\, T \text{ (oberhalb } 300^\circ \text{ abs.)}.$$

Aus den Berechnungen ergab sich die chemische Konstante der Kohlensäure zu $i = 1{\cdot}035$ (Streuung $\mp 0{\cdot}005$) und die wahre Dissoziationswärme bei absolutem Nullpunkt zu $Q_0 = 41450$ Cal. (Streuung ∓ 40 Cal.). Die Dissoziationswärme bei Zimmertemperatur beträgt hiernach

$$Q_{290} = Q_0 + \int_0^{290} (C_{CaO} + C_{CO_2} - C_{CaCO_3}) = 41650 \text{ Cal.} \qquad (7)$$

(vgl. oben, de Forcrand 42000 Cal.). Nimmt man aus der Gleichung (2) $Q_0 = 39908$, so ist die chemische Konstante $i = 0{\cdot}725$; in diesem Falle, sind die Schwankungen der i-Werte ($\mp 0{\cdot}02$) viermal so gross, als bei den oben angegebenen unmittelbaren Berechnungen.

Um ein Urteil über die Genauigkeit der nach Gleichung (5) für i und Q_0 erhaltenen Zahlenwerte zu gewinnen, muss der Gesamtfehler derselben abgeschätzt werden. Die Ungenauigkeiten der Dissoziationstemperatur oder des ihr entsprechenden $\log p$-Wertes bedingen einen Fehler von weniger als $0{\cdot}5\,\%$ des Q_0- oder i-Wertes (Unrichtigkeit von 1° C. ergibt einen Fehler von etwa 1 Promill). Dagegen fallen die Fehler der Molwärmen, besonders durch hier vorgenommene Extrapolationen, schwer ins Gewicht. Wir müssen daher mit einem Fehler von 8 bis $10\,\%$ rechnen und $i = 1{\cdot}035 \mp 0{\cdot}10$ annehmen.

A. Eucken (loc. cit.) berechnete die chemischen Konstanten der (thermisch zweiatomigen) Kohlensäure zu $+ 0{\cdot}82 \mp 0{\cdot}05$ aus der Dampfdruckkurve und zu $+ 0{\cdot}90 \mp 0{\cdot}15$ aus den Messungen der Dissoziations-

[1]) Abhandlungen der deutschen Bunsengesellschaft Nr. 9, Dissertation, Berlin 1914; unter Benutzung der Messungen von Eucken, Nernst und Schwers, Koref, Magnus, Ewald.

spannungen des Calciumkarbonats von Johnston, Riesenfeld und Kohner (bei Annahme $Q_0 = 41300$ oder vielmehr 39500 und 41500 Cal.).

In diesen wie auch in den meisten Fällen sind leider unsere Kenntnisse der Molwärmen bei tiefen und hohen Temperaturen für eine genaue Anwendung des Wärmesatzes und der Gleichung (5) zu lückenhaft und unsicher. Deswegen ist man genötigt die Näherungsformeln zu benutzen. Die Gleichung (1) hat sich auf einem grossen Messbereich mit bester Übereinstimmung bewährt und hat dadurch für die Extrapolation in gewissen Grenzen eine Sicherheit gegeben. In der Tabelle 3 sind die mittels dieser Gleichung gewonnenen Werte der Dissoziationsspannungen des Calciumkarbonats zusammengestellt, die für manche wissenschaftliche und technische Aufgaben Verwendung finden dürften. Um die Unsicherheiten zu weitgehender Extrapolation zu vermindern, ist es notwendig, die Messungen bei höheren Temperaturen vorzunehmen.

Tabelle 3.

Dissoziationsspannungen des Calciumkarbonats.

[Nach der Gleichung (1); Bereich der Messungen von 500° bis 900° C.]

Temperatur in Grad C.	Kohlensäuredruck in mm *Hg*	in Atm.
20	$2{\cdot}22 \cdot 10^{-20}$	
200	$7{\cdot}84 \cdot 10^{-9}$	
400	$0{\cdot}30 \cdot 10^{-3}$	
500	0·15	
600	2·98	
700	31·2	
800	208	0·3
882	760	1·0
900	984	1·3
1000	3576	4·7
1100		13·9
1200		34·8
1300		75·7
1500		266
1700		680
2000		1837

7. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wurde mittels der Differentialmethode die Reaktion

$$CaO + CO_2 \rightleftarrows CaCO_3$$

auf ihre Kinetik untersucht.

2. Die Fehlerquellen bei der Aufstellung der Dissoziationsisochore wurden ermittelt, ein geeigneter Untersuchungsgang beschrieben und die verschiedenen Methoden diskutiert.

3. Die Dissoziationsisochore des Calciumkarbonats findet in der Gleichung

$$\log p = -8731\frac{1}{T} - 0{\cdot}000866\,T + 1{\cdot}75\log T + 6{\cdot}0808\Big]_{1183^\circ\text{ abs.}}^{753^\circ\text{ abs.}}$$

ihren Ausdruck in Übereinstimmung mit der Nernstschen Näherungsformel.

4. Die Messergebnisse wurden diskutiert und thermodynamisch verwertet.

5. Die wahre chemische Konstante der Kohlensäure wurde zu $1{\cdot}035 \mp 0{\cdot}1$ ermittelt.

6. Eine durch Extrapolation erweiterte Tabelle mit den Dissoziationsspannungen des Calciumkarbonats wurde aufgestellt.

Die Arbeit wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Dem Herrn Direktor des Instituts, Professor Dr. M. Bodenstein bin ich zu Dank verpflichtet.

Über die Elektrolytkoagulation der Kolloide.

I. Arsentrisulfidsole und Bariumchlorid.

Von

Adolph J. Rabinowitsch.

(Eingegangen am 17. 3. 25.)

Die Koagulation der Kolloide durch Elektrolytzusatz ist insofern interessant als sie den fundamentalen Fragen über die elektrische Ladung der Kolloidteilchen, ihr Entstehen und Verschwinden, ihre Beziehung zur Stabilität der Kolloide näher zu treten gestattet und vielleicht auch manche Winke über die Natur selbst der kolloiden Teilchen zu gewinnen erlaubt.

Die As_2S_3-Sole haben als Objekt für eine Reihe Untersuchungen über die Koagulation gedient, die seitdem klassisch geworden sind[1]). Als ich im Frühjahr 1923 an die Frage über die Koagulation herangetreten bin, habe ich die Koagulation der As_2S_3-Sole durch $BaCl_2$ gewählt, einerseits weil an diesem Vorgang schon vieles aufgeklärt worden ist, andererseits weil die Analyse des Filtrats nach der Koagulation besonders leicht und genau durchgeführt werden kann.

Seitdem sind über denselben Gegenstand neue Arbeiten erschienen[2]). Besonders wichtig sind die eingehenden Studien von Wo. Pauli und A. Semler. Obgleich meine Untersuchung keinesfalls als abgeschlossen anzusehen ist, möchte ich doch die bisher erhaltenen Resultate ver-

[1]) H. Schulze, Journ. f. prakt. Chemie [2] **25**, 431 (1882); H. Picton und E. S. Linder, Journ. Chem. Soc. Lond. **61**, 114 (1892); **67**, 63 (1895); W. R. Whitney und J. E. Ober, Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 630 (1902).

[2]) Burton und Mac Innes, Journ. Phys. Chem. **25**, 517 (1921); Bathnagar und Lakshman Rao, Kolloidzeitschr. **33**, 159 (1923); Wo. Pauli und A. Semler, Kolloidzeitschr. **34**, 145 (1924); A. Semler, Kolloidzeitschr. **34**, 209 (1924); Boutaric und Vuillaume, Journ. Chim. Phys. **21**, 247 (1924).

öffentlichen, da ich diese Arbeit auf eine längere Zeit unterbrechen muss.

1. Zu Beginn dieser Arbeit war es meine Absicht die von vielen vermutete und beobachtete, aber nie gemessene Ansäuerung bei der Koagulation quantitativ zu untersuchen. Die Arbeiten von Picton und Linder und von Whitney und Ober[1]) haben gezeigt, dass das Filtrat nach der Koagulation der As_2S_3-Sole mit $BaCl_2$ weniger *Ba* enthält als hinzugefügt worden war. Dieses fehlende *Ba* ist vom Koagulat adsorbiert worden. Es ist gelungen *Ba* im Koagulat nachzuweisen und es gegen andere Metalle auszutauschen. Gleichzeitig wird die Flüssigkeit sauer. Zu jener Zeit gaben Whitney und Ober dieser Erscheinung folgende Erklärung: das Salz $BaCl_2$ wird hydrolytisch gespalten, $Ba(OH)_2$ vom Koagulat adsorbiert, und HCl bleibt frei. Diese Ansicht stand im Einklang mit der von van Bemmelen[2]) beobachteten hydrolytischen Spaltung gewisser Salze durch Kolloide.

Später ist man zu einer anderen Ansicht gekommen, nach welcher bei der Koagulation eine Art Austauschadsorption stattfindet: das *Ba*-Ion wird vom Koagulat adsorbiert, an dessen Stelle treten *H*-Ionen in die Flüssigkeit ein, und zwar in äquivalenter Menge. Meine ursprüngliche Absicht war diese Anreicherung an freien $H^{\cdot}$-Ionen, wenn möglich durch direkte Methoden, quantitativ zu verfolgen.

Methodisches.

2. Da die beste in Betracht kommende Methode zur Messung freier $H^{\cdot}$-Ionen — die elektrometrische — hier infolge der Vergiftung der Platinelektroden durch *As*-Verbindungen unanwendbar war, habe ich mich zur kolorimetrischen $H^{\cdot}$-Ionenbestimmung gewandt. Der Vergleich des p_h des Sols und der zugegebenen Salzlösung einerseits mit demjenigen des Filtrats des gefällten Kolloids andererseits sollte zeigen, ob und in welchem Masse freie $H^{\cdot}$-Ionen auftreten. Nach vielen Bemühungen musste ich aber diese Methode aufgeben; es hat sich ergeben, dass die kolorimetrische $H^{\cdot}$-Ionenbestimmung, die im Filtrat ganz glatt verläuft und auch bei Anwendung verschiedener Indikatoren übereinstimmende Resultate gibt, für As_2S_3-Sole gänzlich ungeeignet ist. Da diese Sole gefärbt und trübe sind, habe ich nach dem Walpoleschen[3]) Prinzip gearbeitet. Es besteht bekanntlich

[1]) Loc. cit.

[2]) Die Absorption, S. 445 ff., Dresden 1910.

[3]) Biochem. Journ. **5**, 207 (1910); **7**, 260 (1913); **8**, 628 (1914); Proc. Physiol. Soc. **40**, 27 (1910). Diese Arbeiten waren mir leider im Original nicht zugänglich.

darin, dass man zur trüben (oder gefärbten) Flüssigkeit und zur Pufferlösung mit bekanntem p_h gleiche Mengen des Farbenindikators hinzufügt und beide vergleicht, indem man zur Ausschaltung der Eigenfärbung oder Trübung vor der Pufferlösung ein anderes Probierröhrchen mit derselben Flüssigkeit ohne Indikator einstellt. Zum Ausgleich der optischen Verhältnisse schaltet man noch ein Probierröhrchen mit reinem Wasser vor der Flüssigkeit mit dem Indikator ein. Wir haben also auf einer Seite Flüssigkeit und Indikator vermischt, auf der anderen räumlich getrennt und nur optisch hintereinander gelegt. Diese Methode ist recht scharfsinnig; für gefärbte und vielleicht grobdisperse trübe Medien ist sie gut anwendbar. Für Sole jedoch wie As_2S_3 versagt sie vollkommen: die Adsorption der Farbenindikatoren an den Kolloidteilchen ist so gross, dass die ersten Tropfen der Indikatoren gänzlich adsorbiert werden und die Farbe des Sols überhaupt nicht ändern. Da die As_2S_3-Sole gelb sind, wird bei dieser Adsorption der Indikatoren und Schwächung der Farbe jedesmal der Übergang zu der gelben Form vorgetäuscht. So ergibt z. B. Methylrot, das in sauren Lösungen rot, in alkalischen gelb ist, zu hohe p_h, Bromphenolblau (Tetrabromphenolsulfophtalein), das von gelb auf der sauren Seite, zu blau auf der alkalischen Seite umschlägt, zu niedrige p_h. Kontrollversuche mit Lösungen von As_2O_3 und H_2S, die immer infolge von Hydrolyse in As_2S_3-Sole vorhanden sind, haben gezeigt, dass es sich nicht um eine mögliche Wirkung dieser Stoffe handelt. Das Zusammengiessen dieser Lösungen, welche Indikatoren enthielten, ergab As_2S_3-Solbildung unter gleichzeitigem Verschwinden der Indikatorenfarbe. Dass dieses einer Adsorption zuzuschreiben ist, folgt auch daraus, dass weitere Zugabe der Indikatoren rote oder blaue Färbung gibt. Dazu ist eine weit grössere Menge Bromphenolblau als Methylrot erforderlich, entsprechend der grösseren Adsorption des ersten Farbstoffes.

Dass die Fehler die hier in Betracht kommen, ganz enorm sein können, zeigen folgende Zahlen: ein Sol, dessen wirkliches $p_h = 3{\cdot}9$ war, ergab mit Methylrot $p_h = 5{\cdot}4$, mit Bromphenolblau $p_h = 3{\cdot}3$, was Unterschieden in der H-Ionenkonzentration um Zehnerpotenzen entspricht.

3. Da die kolorimetrische Methode also versagt, war ich auf die direkten und indirekten Leitfähigkeitsmethoden angewiesen in der Form wie sie zu diesem Zweck auf As_2S_3-Sole von Pauli und Semler[1]) angewandt wurden.

[1]) Loc. cit.

Die Menge der freien H-Ionen im Sol wurde aus der Leitfähigkeit[1]) der Sole geschätzt, indem ich mit den genannten Autoren die Beweglichkeit der Kolloidteilchen $v_{\text{Koll.}} = 50$ annahm. Da sich die $H^{\cdot}$-Konzentration aus der Formel

$$[H] = \frac{1000\,\varkappa}{u_H + v_{\text{Koll.}}}$$

ergibt, wo $\varkappa$ die spez. Leitfähigkeit bezeichnet, und $u_H = 380$ ist, fallen die möglichen Abweichungen von $v_{\text{Koll.}}$ von dem angenommenen Werte nicht schwer ins Gewicht. Selbstverständlich geben diese $[H]$-Werte nur die obere Grenze der Wasserstoffionenkonzentration an, da ein Teil der Leitfähigkeit durch die etwa vorhandenen fremden Ionen erbracht werden.

Viel wesentlicher ist, dass die Genauigkeit der Bestimmung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration durch den zeitlichen Gang der Leitfähigkeit beeinträchtigt wird. Besonders ausgesprochen wird der Gang, wenn das Sol in offene Gefässe gelangt; Berührung mit den platinierten Elektroden bewirkt noch weitere Beschleunigung. Der Hauptgrund dieses Ganges, der mit der Zeit wachsende Werte gibt, scheint die Oxydation des im Sole immer anwesenden Schwefelwasserstoffs zu sein. Darin befestigen mich meine Beobachtungen über die Leitfähigkeit des reinen Schwefelwasserstoffwassers, die auch mit der Zeit wächst. Ich konnte in einer solchen Lösung, die einige Zeit gestanden ist, Thioschwefelsäure und schweflige Säure nachweisen. Da die Dissoziationskonstante von H_2S etwa 10^{-7}, diejenigen der $H_2S_2O_3$ und H_2SO_3 ungefähr 10^{-2} betragen, ist ersterer bei den in Betracht kommenden Konzentrationen (etwa 10^{-4} norm.) nur zu einem kleinen Teil (etwa 3%) dissoziiert, die beiden anderen Säuren dürfen jedoch als völlig dissoziiert betrachtet werden.

Ziehen wir diese Oxydation in Betracht, so müssen wir uns immer auf den zeitlich ersten Leitfähigkeitswert beschränken und auch diesen als etwas zu hoch betrachten.

4. Die Gesamtkonzentration der H-Ionen wurde mittels konduktometrischer Titration gemessen. Zu diesem Zwecke diente ein Widerstandsgefäss mit eingeschliffenem Thermometer, von üblicher Form und etwa 50 ccm Inhalt mit gegenüberstehenden blanken Platinelektroden. Die Zugabe der Natron- oder Barytlauge erfolgte aus einer Mikrobürette üblicher Form von 2 ccm Inhalt, in Hundertstel ccm geteilt. Die Konzentration der angewandten Laugen variierte von 0·005

[1]) Alle Leitfähigkeitsmessungen wurden im Ostwald-Köhler-Thermostat bei $25° \pm 0{\cdot}05°$ ausgeführt.

bis 0·12 norm. Bei diesen Umständen ergaben sich Minima der Leitfähigkeit, die eine genügend genaue Messung der Gesamtkonzentration der *H*-Ionen im Sol und Ultrafiltrat des Sols zuliessen.

Auf grössere Schwierigkeiten stiess die Bestimmung der *H*-Ionenkonzentration im Filtrat des elektrolytgefällten Sols, dessen Leitfähigkeit durch die Eigenleitfähigkeit des zugesetzten $BaCl_2$ sehr gross geworden war[1]). Der schnelle Abfall der Leitfähigkeitswerte wird hier von einem ganz allmählichen Anwachsen gefolgt. In jedem Fall konnte man aber durch passende Auswahl der Konzentration die $[H^{\cdot}]$ genügend sicher bestimmen.

5. Ausser im Sol und Filtrat wurde diese direkte und indirekte *H*-Ionenkonzentrationsbestimmung vermittels Leitfähigkeit auch im Ultrafiltrat[2]) des Sols ausgeführt, da sie hier, wie im Filtrat, mit kolorimetrischen p_h-Bestimmungen verglichen werden konnten. Bezeichnen wir die aus der Leitfähigkeit berechnete Konzentration der freien Wasserstoffionen mit $h_\varkappa$, die aus kolorimetrischen Bestimmungen erhaltene mit $h_{\text{Kol.}}$, und die aus der konduktometrischen Titration gefundene Gesamtkonzentration der *H*-Ionen mit h_t, so können wir im Sol $h_\varkappa$ mit h_t vergleichen, im Filtrat h_t mit $h_{\text{Kol.}}$, und im Ultrafiltrat $h_\varkappa$ mit h_t und $h_{\text{Kol.}}$. Im Filtrat und Ultrafiltrat waren die Wasserstoffionenkonzentrationen, die nach verschiedenen Methoden bestimmt wurden, immer einander gleich, obgleich h_t sich auf die gesamten *H*-Ionen bezieht, $h_\varkappa$ und $h_{\text{Kol.}}$ jedoch nur auf die freien. Das weist auf eine völlige Dissoziation der anwesenden Elektrolyte hin. Im Sol aber war stets $h_\varkappa < h_t$, was auf eine teilweise Dissoziation hinweist[3]).

Wird nun während der Ultrafiltration die Oxydation des sich immer durch Hydrolyse nachbildenden H_2S verhindert (etwa dadurch, dass man die Ultrafiltration in einer H_2S-Atmosphäre ausführt), so sind $h_\varkappa$ und h_t im Ultrafiltrat stets kleiner als die entsprechenden Konzentrationen im Sol. Das zeigt darauf hin, dass nicht alles H_2S im Sol in einer frei dialysierbaren Form vorhanden ist.

6. Die Herstellungsmethode des Sols war den üblichen Methoden

[1]) Hier muss bemerkt werden, dass die Nichtberücksichtigung dieses Umstandes die Überlegung von A. Dumanski [Kolloidzeitschr. **33**, 147 (1923)] fälscht, der die Zunahme der Leitfahigkeit des Filtrats verglichen mit derjenigen des V_2O_5-Sols für einen Beweis der bei der Koagulation stattfindenden Ansäuerung hielt.

[2]) Durch Kollodiumsäckchen unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck filtriert.

[3]) Hier wie auch im folgenden benutzen wir die Bezeichnungsweise der klassischen Dissoziationstheorie, da sie für die schwachen und mittelstarken Säuren, die hier in Betracht kommen, weiter ausgearbeitet ist als die neuere Theorie der Aktivität und der vollständigen elektrolytischen Dissoziation.

ähnlich. Reinstes (wenn nötig durch Sublimation nochmals gereinigtes) As_2O_3 wurde in heissem Wasser gelöst und langsam zu H_2S-Wasser hinzugefügt, durch welches ein Strom gereinigten H_2S durchgeführt wurde. Nachdem alles As_2O_3 eingegossen war, strömte H_2S noch wenigstens eine Stunde durch. In einer Probe wurde As_2S_3 mit HCl gefällt und das Filtrat wieder von H_2S durchströmt. Trat die gelbe Färbung nicht auf, so konnte daraus geschlossen werden, dass alles As_2O_3 in As_2S_3 übergeführt ist. Ein gewaltiger Strom von gereinigtem H_2 befreite das Sol von dem überschüssigen H_2S. Wurde das Sol, das keine Spur von H_2S-Geruch zeigte, in geschlossenen Jenaer Flaschen aufbewahrt, so zeigte es nach einigen Tagen wiederum einen starken H_2S-Geruch. Das für die Herstellung der Sole und aller Lösungen angewandte Wasser war durch einen Silberkühler über alkalisches Permanganat redestilliert, elektrolyt- und kolloidrein und besass die spez. Leitfähigkeit $\varkappa = 0{\cdot}9 - 2{\cdot}10^{-6}$ rez. Ohm.

Wir haben unsere Sole nicht dialysiert, da in solchen Systemen die Dialyse nicht nur zur Abwanderung der fremden Ionenarten führt, sondern tiefe Veränderungen in der Natur des Kolloids selbst verursachen kann. Die Konzentration des Sols wird durch Wasseranreicherung (durch osmotische Kräfte wird Wasser angezogen) vermindert. Die Fortführung des H_2S bewirkt dessen Nachbildung durch Hydrolyse. Erfolgt die Dialyse nicht rasch genug, so lagert sich darauf noch die Oxydation des H_2S. Die Oxydationsprodukte passieren die Wand ganz leicht, und die H-Ionenkonzentration wird stark vermindert, wie es von Pauli und Semler[1]) bereits gezeigt worden ist.

Von den Solen wurden je zwei Proben von 200 ccm genommen. In einer wurde As_2S_3 mit 25 ccm HNO_3 (etwa 10%) koaguliert, in der anderen mit 25 ccm $BaCl_2$-Lösung (etwa 1·5%). Nachdem das Koagulat in jeder Probe abgesetzt war, wurde es auf einen Gooch-Tiegel aufgenommen, mit Wasser in gleicher Weise (5 mal zu 10 ccm) ausgewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. Das Gewicht des $BaCl_2$-Koagulats war immer grösser als das des sauren Koagulats.

Im Filtrat des mit $BaCl_2$ gefällten Sols wurden Ba und Cl gewichtsanalytisch bestimmt. Es wurden immer je zwei Analysen durchgeführt, die miteinander gut übereinstimmten. Ihr Auseinandergehen war nie grösser als 0·8%, meistens viel kleiner. Gleichzeitig wurden Kontrollanalysen (in möglichst ähnlichen Bedingungen) auf Ba und Cl in der zur Fällung angewandten $BaCl_2$-Lösung ausgeführt. Zahlenbeispiele werden weiter angegeben.

[1]) Loc. cit.

Resultate.

7. Der Vergleich beider Analysenreihen zeigt, dass ein Teil *Ba* immer aus der Lösung verschwindet, wie es schon von Picton und Linder u. a. festgestellt worden war. Das aus der Lösung verschwundene *Ba* wurde von ihnen im Koagulat nachgewiesen. Sie glaubten, es sei in der Form von $Ba(OH)_2$ von dem Koagulat absorbiert. Diese Vorstellung, die den heutigen Ansichten über das Wesen der Koagulation nicht entspricht, wurde in folgender Weise experimentell widerlegt. Es ist mir gelungen nachzuweisen, dass die Menge des aus der Lösung verschwundenen *Ba* gleich ist dem Überschuss an Gewicht des mit $BaCl_2$ gefällten As_2S_3 über dasjenige des mit HNO_3 gefällten.

Die Bestimmung ist keineswegs leicht und gut reproduzierbar, da das mit $BaCl_2$ gefällte As_2S_3, besonders wenn es in gelatinöser Form ausfällt, sehr hartnäckig Wasser zurückhält. In anderen Fällen lässt sich aber die Wägung des $BaCl_2$-Koagulats bis auf 5% genau ausführen, die Absorption des *Ba* in der Form von $Ba(OH)_2$ sollte jedoch einen Überschuss um fast 25% ergeben [$(OH)_2$ 34 : *Ba* 137·4]. Diese Möglichkeit scheint also ausgeschlossen zu sein.

Es seien hier als Beispiel folgende Zahlen angeführt:

Sol VI. 2·92 g/Liter.

Die $BaCl_2$-Lösung enthält in 25 ccm mit redestilliertem Wasser auf 225 ccm verdünnt:

Ba 0·2009 g bzw. 0·2024 g, im Mittel 0·2016 g
Cl 0·1040 g „ 0·1042 g, „ „ 0·1041 g

Das Filtrat nach der Fällung von 200 ccm Sol VI mit 25 ccm $BaCl_2$-Lösung enthält:

Ba 0·1901 g bzw. 0·1906 g, im Mittel 0·1904 g
Cl 0·1046 g „ 0·1047 g, „ „ 0·1046 g

Aus der Menge von *Cl* berechnet,
sollte das Filtrat . . . . . 0·2026 g *Ba* enthalten.
Es wurde dagegen nur . . . . 0·1904 g *Ba* gefunden.
Es ist also aus der Lösung . . 0·0122 g *Ba* verschwunden.

Gewicht des As_2S_3 aus 200 ccm Sol mit $BaCl_2$ gefällt 0·5948 g
„ „ „ „ 200 „ „ „ HNO_3 „ 0·5838 g
Differenz: 0·0110 g

Wir sehen, dass diese Differenz (11 mg) der Menge des aus der Lösung verschwundenen *Ba* (12·2 mg) nahezu gleich ist. Weiter zeigen diese Bestimmungen (und ähnliche mit Sol IX), dass kein Chlor aus der Lösung verschwunden ist, d. h. dass kein $BaCl_2$ ins Koagulat mit-

gerissen und *Ba* als solches adsorbiert wird. Es hat tatsächlich die Analyse des Koagulats die Anwesenheit von *Cl* bestätigt.

Sol VII. 4·28 g/Liter.

Das Filtrat nach der Fällung von 200 ccm Sol VII mit 25 ccm $BaCl_2$-Lösung enthält:

Ba 0·2154 g bzw. 0·2149 g, im Mittel 0·2151 g
Cl 0·1143 g „ 0·1142 g, „ „ 0·1143 g

es sollte, aus dem *Cl*-Gehalt berechnet, 0·2214 g *Ba* enthalten, es ist also $0{\cdot}2214 - 0{\cdot}2151 = 0{\cdot}0063$ g *Ba* aus der Lösung verschwunden.

As_2S_3 aus 200 ccm Sol mit $BaCl_2$ gefällt 0·8612 g
„ „ 200 „ „ „ HNO_3 „ 0·8554 g,
vom Koagulat 0·0058 g *Ba* mitgerissen.

Da die indirekte analytische Bestimmung des aus der Lösung verschwundenen *Ba* viel genauer und zuverlässiger ist als die direkte Wägung des Koagulats, wurde für weitere Bestimmungen nur die erste Methode angewandt.

8. Wenn wir jetzt die Resultate der nach den oben beschriebenen Methoden ausgeführten Bestimmungen zusammenstellen, so erhalten wir die folgende Tabelle:

	Im Sol	Im Filtrat	Menge adsorbierten *Ba*
		Sol VII. 4·28 g/Liter.	
$h_{Kol.}$ (freie $H^·$)	—	$4{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	Von 200 ccm Sol 6·3 mg *Ba* adsorbiert.
h_x (freie $H^·$)	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	—	Von 1 Liter Sol.
h_t (gesamt-H)	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$ Grammäquiv. *Ba*.
		Sol VIII. 2·64 g/Liter.	
$h_{Kol.}$	—	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	Von 200 ccm Sol 4·9 mg *Ba* adsorbiert.
h_x	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	—	Von 1 Liter Sol.
h_t	$3{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ Grammäquiv. *Ba*.
		Sol IX. 3·17 g/Liter.	
$h_{Kol.}$	—	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	Von 200 ccm Sol 7·4 mg *Ba* adsorbiert.
h_t	$5{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$5{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	Von 1 Liter Sol.
			$5{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$ Grammäquiv. *Ba*.
		Sol X. 3·4 g/Liter.	
$h_{Kol.}$	—	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	Von 200 ccm Sol 8·5 mg *Ba* adsorbiert.
h_x	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	—	Von 1 Liter Sol.
h_t	$6{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$6{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$6{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$ Grammäquiv. *Ba*.
		Sol XII. 24·2 g/Liter.	
$h_{Kol.}$	—	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	Von 200 ccm Sol 2·8 mg *Ba* adsorbiert.
h_x	$6{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	—	Von 1 Liter Sol.
h_t	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}05 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}04 \cdot 10^{-3}$ Grammäquiv. *Ba*.

Diese Tabelle zeigt, dass die Gesamtkonzentration der Wasserstoffionen h_t, welche durch konduktometrische Titration bestimmt wird, in allen Fällen für Sol und Filtrat angenähert die gleiche ist, und zwar im Sol immer etwas höher. Dies ist leicht verständlich, da das Sol bei der Koagulation um $^1/_8$ seines Volumens verdünnt wird: zu 200 ccm Sol werden 25 ccm $BaCl_2$-Lösung hinzugefügt.

Im Filtrat sind die Gesamtkonzentration und diejenige der freien $H^{\cdot}$-Ionen einander gleich. Die kleine Diskrepanz der $h_{\text{Kol.}}$- und h_t-Werte kann auf die Ungenauigkeit der kolorimetrischen Indikatorenmethode der p_h-Bestimmung zurückgeführt werden[1]). Besonders klar tritt das am Filtrat X hervor, wo die grösste beobachtete Differenz der h-Werte ($h_{\text{Kol.}} = 5 \cdot 10^{-4}$, $h_t = 6{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$) einer viel kleineren Differenz der p_h-Werte entspricht: bei $h = 5 \cdot 10^{-4}$ ist $p_h = 3{\cdot}30$, bei $h = 6 \cdot 10^{-4} - p_h = 3{\cdot}22$. Es liegt also die Diskrepanz im Bereiche der möglichen Messungsfehler.

Im Filtrat sind alle Wasserstoffionen frei, sie sind also in der Form einer starken Säure vorhanden, in unserem Falle wohl der Chlorwasserstoffsäure.

Im Sol ist h_x immer kleiner als h_t, nicht alle Wasserstoffionen sind also frei. Da ausserdem h_t im Sol und im Filtrat einander gleich sind (unter Berücksichtigung der hier stattfindenden Verdünnung), so kommt bei der Koagulation tatsächlich eine Ansäuerung vor: die virtuelle Azidität bleibt unverändert, die aktuelle aber steigt bei der Koagulation. Im weiteren wird gezeigt, dass dies als Resultat der Reaktion

$$(As_2S_3)_n\, SH_2 + BaCl_2 \rightarrow (As_2S_3)_n\, SBa + 2\, HCl$$

zu verstehen ist, wo die schwächere Säure durch die starke Chlorwasserstoffsäure in der Lösung ersetzt wird.

Die angeführten Messungsergebnisse zeigen uns den Betrag dieser Ansäuerung. Sie ist angenähert gleich $(h_t - h_x)_{\text{Sol}}$ und wächst mit der Konzentration der Sole: bei Sol VII (4·3 g/Liter) macht sie $(4{\cdot}3 - 2) \cdot 10^{-4} = 2{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$ norm. aus, bei Sol XII (24·2 g/Liter beträgt sie $(22 - 6) \cdot 10^{-4} = 16 \cdot 10^{-4}$ Grammäquivalent pro Liter.

9. Als diese Frage, die wir uns von Anfang an gestellt hatten, gelöst war, konnten wir nun eine andere wichtige Frage in Angriff nehmen: augenscheinlich findet bei der Koagulation eine Art Austauschadsorption statt; ein Teil $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen wird von dem Kolloid ad-

[1]) Vielleicht soll dieses Auseinandergehen beider h-Werte teilweise dadurch erklärt werden, dass die Leitfähigkeits- und Aktivitätskoeffizienten der $H^{\cdot}$-Ionen nicht einander gleich sind.

sorbiert und ins Koagulat mitgerissen. Diese $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen werden in der Lösung durch $H^{\cdot}$-Ionen ersetzt, die in irgendwelcher Weise befreit werden und die Ansäuerung hervorrufen. Ein Teil des $BaCl_2$ wird durch HCl ersetzt und das Gesetz der Elektroneutralität bleibt erfüllt.

In welchem quantitativen Verhältnis werden die $H^{\cdot}$-Ionen durch $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen bei der Koagulation ersetzt? In der Lösung dieser Frage ersahen wir bald das Hauptziel dieser Arbeit. Die obenstehende Tabelle gibt auf sie eine unzweideutige Antwort. In dieser Tabelle sind rechts bei jedem Sol die Mengen Ba in Grammäquivalent pro Liter angeführt, die bei der Koagulation „adsorbiert" und mitgerissen wurden, also aus der Lösung verschwunden sind. Diese Mengen sind nicht der Konzentration der Sole genau proportional, sie scheinen in keinem engen Zusammenhang mit der Konzentration der freien $H^{\cdot}$-Ionen zu stehen, sind aber jedesmal der Gesamtkonzentration der Wasserstoffionen im Filtrat h_t genau gleich[1]).

Bei der Koagulation ersetzt also das Ba-Ion die Wasserstoffionen des Sols in äquivalenter Menge, nicht nur die freien, sondern auch die gebundenen, die es freisetzt.

Schlussfolgerungen.

10. Wir dürfen also das As_2S_3-Sol als eine Säure betrachten. Diese Säure besitzt die allgemeine empirische Formel $(As_2S_3)_n SH_2$[2]) und wird teilweise in $H^{\cdot}$- und $(As_2S_3)_n SH'$-Ionen dissoziiert.

Schätzen wir den Dissoziationsgrad aus dem Verhältnis $\frac{h_x}{h_t}$, so erhalten wir für die Mehrzahl der untersuchten Sole Werte, die etwa 50% betragen; nur im Falle des konzentrierten Sols XII ist ungefähr $\alpha = 0{\cdot}27$. Wir haben versucht die Dissoziationskonstante dieser Säure zu finden. Dazu wurde Sol XII von der Konzentration 24 g/Liter, 2, 4, 8 und 12 mal verdünnt, für jede erhaltene Verdünnung h_x und h_t ermittelt, also der „Dissoziationsgrad" gefunden und in die Ostwaldsche Verdünnungsformel eingesetzt. Es ergab sich jedoch schon in

[1]) Es haben sich dieselbe Frage auch Pauli und Semler (loc. cit.) gestellt, sie haben aber das Verhältnis $Ba : H$ ungefähr gleich 4·4 gefunden, während unsere Messungen das Verhältnis 1 : 1 ergaben. Diese Unstimmigkeit kann vielleicht dadurch erklärt werden, dass die genannten Autoren mit lange gestandenen und dialysierten As_2S_3-Solen gearbeitet haben, was tiefe Veränderungen in der Natur der Sole verursachen kann, und besonders die $[H^{\cdot}]$ erniedrigt.

[2]) Sie wird durch Zurückhalten des H_2S durch kolloide As_2S_3-Teilchen gebildet. Das Zahlenverhältnis beider schwankt in nicht zu weiten Grenzen.

diesem beschränkten Konzentrationsintervall keine Konstanz der $\frac{a^2}{(1-\alpha)v}$-Werte.

Dies wird leicht verständlich, wenn wir in Betracht ziehen, dass die komplexe Säure $(As_2S_3)_n SH_2$ eine zweibasische Säure ist, die sehr verschiedene Konstanten der beiden Dissoziationsstufen besitzen kann. Da die meisten gefundenen Dissoziationswerte um 50% liegen (etwas niedriger, nur bei Sol VIII höher, wahrscheinlich infolge eingetretener Oxydation) liegt es nahe anzunehmen, dass die erste Stufe eine mittelstarke Säure ist, die in den in Betracht kommenden Konzentrationen ($1-3\cdot10^{-4}$ norm.) weitgehend dissoziiert ist. Bei $1{\cdot}1\cdot10^{-3}$ norm. Äquivalentkonzentration (Sol XII) ist sie auf etwa 55% dissoziiert. Sie soll also eine stärkere Säure als die Phosphorsäure (in ihrer ersten Stufe) sein.

Das zweite Wasserstoffion wird bei der konduktometrischen Titration und bei der Elektrolytkoagulation abdissoziiert und durch andere Kationen völlig ersetzt. In ihrer zweiten Stufe:

$$[(As_2S_3)_n S]'' + H^{\cdot} + H^{\cdot}$$

soll diese Säure eine viel schwächere sein: bei 0·0001 norm. Konzentration ist sie noch schwach dissoziiert. Ihre Dissoziationskonstante soll also kleiner sein als diejenige der Essigsäure (etwa $2\cdot10^{-5}$), kann aber nicht sehr niedrig sein, da in diesem Falle die Neutralisationskurve bei der konduktometrischen Titration einen ausgesprochenen Knick beim ersten Äquivalenzpunkt (der Neutralisation des ersten Wasserstoffs entsprechend) zeigen würde. Wir können die zweite Dissoziationskonstante dieser Säure ungefähr um 10^{-7} schätzen.

Die Adsorption des H_2S an As_2S_3-Teilchen bewirkt also eine starke Erhöhung beider Dissoziationskonstanten der Schwefelwasserstoffsäure, die für den reinen H_2S etwa 10^{-7} bzw. 10^{-14} betragen.

Von den drei Möglichkeiten, die Zsigmondy[1]) in seinem Buch für die Erklärung der Peptisation des As_2S_3 durch H_2S anführt, scheinen unsere Messungsergebnisse die erste und dritte auszuschliessen: man kann sich die Sachlage nicht einfach als Adsorption der SH'-Ionen an As_2S_3-Teilchen vorstellen, da die Konstanten der elektrolytischen Dissoziation von H_2S stark verändert werden. Andererseits sind es nicht „dissoziierende Hydrosulfide", da die sich bildende Säure zweibasisch ist. Es scheint also die zweite von Zsigmondy angegebene Möglichkeit der Wahrheit am nächsten zu stehen, nämlich, die

[1]) Kolloidchemie, 3. Aufl., S. 129.

Bildung der sulfarsenigen Säure. In dieser Hinsicht steht unsere Auffassung derjenigen von Wo. Pauli[1]) am nächsten, obgleich wir uns seiner Formel für den Baustein des As_2S_3-Sols:

$$[x\,As_2S_3 \cdot y\,As_2S_4H_2 \cdot As_2S_4H] \cdot H^{\cdot}$$

nicht anschliessen können.

Diese Formel ist auf einer von unseren Ergebnissen abweichender Bestimmung der Äquivalentverhältnisse von $Ba^{\cdot\cdot}$ zu $H^{\cdot}$ bei der Koagulation basiert. Die oben angegebene Formel $(As_2S_3)_n SH_2$ scheint uns die bisher bekannten Tatsachen besser wiederzugeben, da wir doch nicht die einfache Anlagerung gewöhnlicher sulfarseniger Säure an As_2S_3-Teilchen annehmen können. Erstens, weil die sulfarsenige Säure in wässeriger Lösung nicht existenzfähig ist, und zweitens, weil Bariumsulfarsenite in Wasser mehr oder minder löslich sind, wie es Nilson[2]) gezeigt hat. Unsere Ergebnisse zeigen aber, dass das bei der Koagulation sich bildende *Ba*-Salz völlig unlöslich ist. Die Natur der sulfarsenigen Säure, die an As_2S_3-Kolloidteilchen adsorbiert ist und mit ihnen zusammen eine Mizelle bildet, muss also gründlich geändert sein.

Mit anderen Worten: wir müssen jedes As_2S_3-Sol als eine Säure sui generis auffassen. Die für sie charakteristische Bruchzahl n ändert sich von Sol zu Sol, auch bei gleichem Trockengehalt an As_2S_3, je nach den Bildungsbedingungen und Dispersitätsgrad des Sols.

11. Stellt man sich nun die Frage, welche Schlüsse über die Natur des Koagulationsprozesses aus unseren Ergebnissen gezogen werden können, so ersieht man, dass dieser Prozess zunächst als ein Fall der Austauschadsorption von Ionen aufgefasst werden könnte: es werden *H*-Ionen der Lösung abgegeben, und *Ba*-Ionen nehmen ihren Platz ein. Bei näherer Betrachtung erhellt aber, dass unser Fall komplizierter ist als die einfache Austauschadsorption. Die $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen ersetzen nicht nur die freien, sondern auch die gebundenen $H^{\cdot}$-Ionen des Sols, und die Zahl der von den Kolloidteilchen aufgenommenen $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen entspricht nicht der Zahl elektrischer Ladungen, die von den Teilchen getragen werden, sondern übertrifft diese Ladungszahl[3]).

---

[1]) Pauli und Semler, loc. cit.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie [2], **14**, 44.

[3]) Wo. Pauli mit seinen Mitarbeitern (J. Matula, G. Walter und F. Rogan) haben dasselbe bei der Koagulation des positiv geladenen $Fe(OH)_3$-Sols durch Elektrolyte gefunden.

Wir haben hier vielmehr Merkmale einer echten chemischen Reaktion, mit Bildung eines unlöslichen Bodenkörpers. Unser Fall ist dem folgenden analog:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 \downarrow + 2HCl.$$

Bei uns spielt die komplexe „Kolloidsäure“ $(As_2S_3)_n SH_2$ dieselbe Rolle als hier die Schwefelsäure. Die „Stärke“ der Schwefelsäure ist unwesentlich, da die viel schwächere Kohlensäure denselben Effekt zeigt: $Ba^{\cdot\cdot}$ ersetzt alle verfügbaren $H^{\cdot}$-Ionen und wird von dem Anion in das Präzipitat mitgerissen.

Bei der Koagulation mit einwertigen Kationen, wo die Bildung unlöslicher Salze höchst unwahrscheinlich ist, wird allgemein ein anderer Mechanismus der Elektrolytkoagulation angenommen. Sie wird nämlich, bei der Fällung durch $H^{\cdot}$-Ionen, als Resultat der Zurückdrängung der elektrolytischen Dissoziation der „Kolloidsäure“ durch gemeinsame H-Ionen aufgefasst.

Ob sich diese Vorstellung über Gleichgewichtsverschiebung auch auf Fälle der Koagulation durch einwertige Metallkationen erweitern lässt, scheint uns zur Zeit nicht klar. Zur Lösung dieser Frage werden in unserem Laboratorium neue Versuche angestellt. Sie sollen auch die Verhältnisse zwischen der Menge „adsorbierter“ Ionen und Ladungszahl der Kolloidteilchen klarlegen.

Zusammenfassung.

1. Es wurden As_2S_3-Sole in üblicher Weise hergestellt und in ihnen die Gesamtkonzentration der Wasserstoffionen mittels konduktometrischer Analyse, die Konzentration der freien H-Ionen aus der Leitfähigkeit bestimmt.

2. Versuche die Konzentration der freien H-Ionen im Sol nach der kolorimetrischen Indikatorenmethode zu ermitteln, haben äusserst ungenaue Resultate ergeben, was durch die Adsorption der Farbstoffindikatoren an kolloiden Teilchen zu erklären ist.

3. Die As_2S_3-Sole wurden mit $BaCl_2$-Lösungen koaguliert, das Filtrat auf Ba und Cl analysiert, die Konzentration der gesamten (konduktometrisch) und freien (kolorimetrisch mit Indikatoren) $H^{\cdot}$-Ionen im Filtrat bestimmt.

4. Im Filtrat sind h_{frei} und h_{gesamt} immer einander gleich, h_{gesamt} im Filtrat ist h_{gesamt} im Sol gleich (falls man die Verdünnung berücksichtigt). Da aber im Sol $h_{\text{frei}} < h_{\text{gesamt}}$ ist, findet immer bei der Koagulation eine Ansäuerung statt, deren Betrag sich aus dem Vergleich der

beiden h-Werte ergibt. Die Ansäuerung steigt mit der Konzentration der Sole.

5. As_2S_3-Sole kann man als komplexe Säuren auffassen, die teilweise in Ionen $(As_2S_3)_n SH'$ und $H^{\cdot}$ elektrolytisch dissoziieren. Der Betrag dieser Dissoziation ist sehr bedeutend, die Säure ist ziemlich stark. Die zweite Dissoziationsstufe dieser Säuren ist viel schwächer. Auch das zweite H-Ion wird bei der Titration und Elektrolytkoagulation durch Metalle ersetzt.

6. Bei der Koagulation durch $BaCl_2$-Zusatz verschwindet aus der Lösung ein Teil Ba, der von dem Koagulat „adsorbiert" und mitgerissen wird. Die Menge des verschwundenen Ba ist dem Überschuss an Gewicht des Koagulats des mit $BaCl_2$ gefällten Sols über dasjenige des mit HNO_3 gefällten gleich. Andererseits ist die Menge des aus der Lösung verschwundenen Ba derjenigen der im Filtrat vorhandenen $H^{\cdot}$-Ionen äquivalent.

7. Bei der Koagulation der As_2S_3-Sole durch $BaCl_2$ werden die gesamten $H^{\cdot}$-Ionen des Sols (freie und gebundene) durch Ba-Ionen in äquivalenter Menge ersetzt.

Diese Untersuchung wurde im physikalisch-chemischen Laboratorium des Karpow-Instituts für Chemie ausgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Dr. A. N. Bach durch dessen stetes Entgegenkommen die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht wurde, bin ich zu tiefstem Dank verpflichtet.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie.
26. Februar 1925.

Die elektrische Leitfähigkeit von Kaliumjodid in Brom-Jodlösungen.

Von

W. Plotnikoff.

Übersetzt von G. Kistiakowski.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 3. 25.)

I. Einleitung.

Die elektrolytische Ionisation ist eine sehr komplizierte Erscheinung, die sich durch kein einfaches Schema darstellen lässt. Schon auf dem Gebiete der verdünnten wässerigen Lösungen, wo man mit einigen einfachen Gesetzen auszukommen geglaubt hatte, stiess man bei exakten und eingehenden Untersuchungen auf viel kompliziertere Verhältnisse.

Zu der Zahl der oben erwähnten, einfachen elektrochemischen Schemata gehört auch der Versuch der Verknüpfung der elektrolytischen Dissoziation mit der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Je kleiner die Dielektrizitätskonstante ist, desto grösser ist die gegenseitige Anziehung der Ionen. Nach diesem einfachen Gesetz könnte man kaum erwarten, dass Brom, dessen Dielektrizitätskonstante nur 3 ist, ein Lösungsmittel wäre, das eine ähnlich starke elektrolytische Dissoziation der gelösten Stoffe wie Wasser (mit der Dielektrizitätskonstante 80) hervorrufen würde. Doch hat man für Brom und andere Lösungsmittel mit kleiner Dielektrizitätskonstante Lösungen gefunden, die den elektrischen Strom sehr gut leiten. Es ist wahrscheinlich, dass sowohl die elektrolytische Dissoziation wie auch die Dielektrizitätskonstante abhängig von einer gemeinsamen Ursache sind, die das Auftreten des elektrostatischen Momentes im Molekül bedingt.

Aus diesem Grunde bietet die Untersuchung der elektrolytischen Leitfähigkeit für die Frage nach den Bedingungen des Entstehens der elektrischen Dipole besonderes Interesse in solchen Fällen, in welchen sie in Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante beobachtet wird.

Die vorliegende Mitteilung enthält die Messungsresultate der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen von Jodkalium in Brom in Gegenwart von Jod. Bei gleicher prozentualer Konzentration zeigen die Brom-Jodlösungen von Jodkalium fast ebenso grosse Leitfähigkeit wie wässerige Lösungen derselben Substanz.

II. Versuchsmethode[1]).

Die für die Untersuchung erforderlichen Präparate wurden wie folgt gereinigt:

Brom (das reinste Präparat von Kahlbaum), über Phosphorpentoxyd getrocknet, wurde über Bariumoxyd in Röhrchen destilliert und diese sofort zugeschmolzen.

Jod (von Kahlbaum „resublimatum") wurde erst mit Kaliumjodid, dann mit Bariumoxyd sublimiert.

Kaliumjodid wurde mehrmals umkristallisiert und bei 190° getrocknet.

Die Leitfähigkeitsgefässe wurden mit geschliffenen Stöpseln versehen. Die Elektroden waren aus mattiertem Platin. Sie wurden nicht platiniert, da das Platinschwarz von Brom gelöst wird. Man erhält aber bei Bromlösungen ein ganz deutliches Tonminimum sogar mit polierten Elektroden. Die Messungen wurden wie gewöhnlich mit Brücke und Telefon ausgeführt; die Temperatur wurde auf 25° gehalten. Die Konstanten der Apparate waren 0,0679; 0,0706; 0,0640.

Die Lösungen wurden unmittelbar in den Leitfähigkeitsgefässen hergestellt und zur besseren Auflösung und Durchmischung stark geschüttelt. Bei höheren Konzentrationen wurden ausserdem zur besseren Auflösung die Gefässe auf 50° erwärmt. In solcher Weise hergestellte Lösungen zeigten auch nach 24 Stunden dieselbe Leitfähigkeit.

III. Resultate der Versuche.

In der Mehrzahl der Versuche (Reihen 1—13) wurde die Änderung der Konzentration durch den Zusatz von Kaliumjodid zu Bromjod er-

[1]) Vgl. frühere Mitteilungen. Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**, 723 (1915); **45**, 193 (1913); Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 365 (1913).

reicht. Um die Arbeitsbedingungen etwas zu verändern, wurde in den Reihen 13—16 Jod zugesetzt und in einigen Fällen Brom.

Die Resultate von 16 Versuchsreihen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Nr. der Serie	% J	% KJ	$K \cdot 10^3$	Nr. der Serie	% J	% KJ	$K \cdot 10^3$
1	22·5	0·4	0·4	9	34·5	3·2	22·5
	22·2	2·05	6·6		33·8	5·3	28·4
	22·0	2·8	10·3		33·5	6·3	29·5
2	23·0	0·5	0·48	10	36·1	0·6	1·1
	22·9	0·9	1·5		35·9	1·4	7·0
	22·8	1·3	3·35		35·2	3·1	18·5
	22·6	2·1	6·86		34·5	5·2	26·7
3	25·7	1·2	2·8	11	37	1·5	8·1
	25·6	1·6	4·8	12	37·3	3·8	22·1
	25·2	2·8	10·8		36·9	5·0	27·8
4	28·3	1·7	5·8		36·7	5·5	29·5
	28·1	2·4	9·9		36·4	6·1	29·9
5	29·0	0·43	0·5		36·2	6·8	29·9
	28·8	1·11	2·95	13	40·45	6·3	32·1
	28·4	2·54	10·4		40·4	6·5	32·1
	28·2	2·93	12·6	14	25·7	3·06	12·1
6	31·1	0·26	0.35		27·7	3·0	13·6
	30·6	1·8	8·6		28·7	2·9	14·05
	30·1	3·5	18·4		33·3	2·8	14·8
	29·2	6·2	26·1	15	32·3	3·1	16·2
7	31·7	0·2	0·3		35·7	2·9	17·2
	31·0	2·5	13·2		39·1	2·8	17·55
	30·7	3·5	19·6		41·4	2·6	17·55
	30·3	4·7	29·9	16	26·0	0·73	1·1
8	30·7	0·6	1·2		30·0	0·69	1·5
	30·4	0·97	2·4		34·6	0·64	2,05
	30·3	2·1	9·6		40·4	0·58	2·7
	30·1	2·7	15·2				
	29·7	3·9	18·7				

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von den Konzentrationen des Kaliumjodids und Jods ist nur durch ein dreidimensionales Modell darstellbar. Angenommen, dass die Konzentrationen des Jods und Kaliumjodids in der horizontalen Ebene auf den Achsen X, Y und die spezifische Leitfähigkeit auf der Achse Z aufgetragen werden, so bekommt man ein Modell, das einem Hügel ähnlich ist. Zunächst ist die Steigerung gering, dann hat man eine steile Strecke, und bei grossen Konzentrationen bekommt man oben eine fast horizontale Fläche. Die Fig. 1 und 2 geben eine Vorstellung von diesen Änderungen. In der Fig. 1 ist an der Ordinatenachse die spezifische Leitfähigkeit in umgekehrten Ohm $\cdot 10^3$, an der Abszissenachse Konzentration in Prozenten des Kaliumjodids aufgetragen. Da aber die Konzentration des Jods für verschiedene

Punkte der Kurve nicht dieselbe ist, so trägt die ganze Darstellung einen nur angenäherten Charakter.

In der Fig. 2 entspricht die Ordinatenachse wieder der spezifischen Leitfähigkeit, die Abszissen geben aber Prozente Jod an.

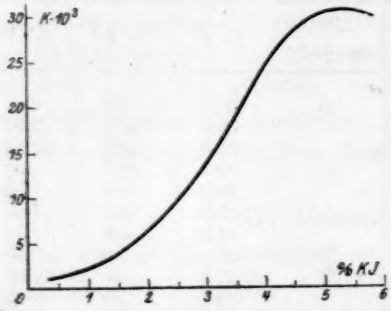

Fig. 1.

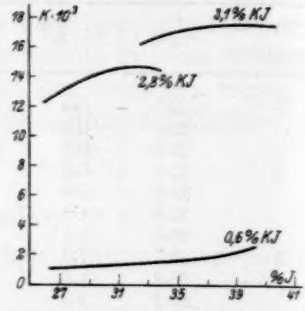

Fig. 2.

Für die obere Kurve der Fig. 2 war die Konzentration des Kaliumjodids 3·1 — 2·6%, für die mittlere 3·06 — 2·8% und für die untere 0·7 — 0·6%.

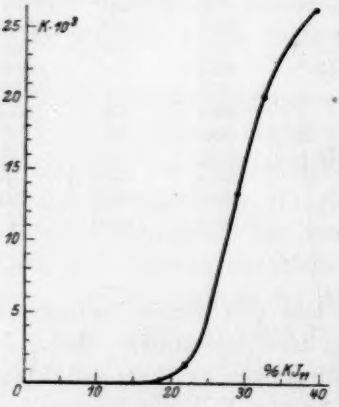

Fig. 3.

Für die Lösung mit 36·1% Jod und 0·6% Kaliumjodid ist $K = 1{\cdot}1$; für eine solche von derselben Konzentration des Jods, die aber 6·8% Kaliumjodid enthält, ist $K = 30$; d. h. die spezifische Leitfähigkeit wächst mit der Zunahme der Konzentration des Kaliumjodids bedeutend schneller, als es aus der einfachen Proportionalität zu erwarten wäre. Die Fig. 1 und 2 zeigen, dass in sehr konzentrierten, beinahe gesättigten Lösungen einem weiteren Zusatz von Jod oder Kaliumjodid nur eine sehr geringe Steigerung der Leitfähigkeit entspricht. Dagegen genügt in mittelstarken Lösungen ein geringer Zusatz von Jod oder Kaliumjodid, um eine grosse Änderung der Leitfähigkeit hervorzurufen. Wie bei anderen, schon früher untersuchten Bromlösungen, entspricht auch hier grossen Verdünnungen eine äusserst geringe elektrische Leitfähigkeit. Um den Einfluss der Verdünnung zu zeigen, wurden weitere Versuche mit speziell hergestellten, den Verbindungen von KJ_9 und KJ_{11} entsprechenden Mischungen von Jod und Kaliumjodid ausgeführt. Die Resultate zeigen Tabelle 2 und Fig. 3.

Tabelle 2.

% KJ_{11}	$K.10^3$	% KJ_9	$K.10^3$
38·65	25·5	29·3	19·3
32·3	19·4		
28·9	12·9	22·6	2·47
22·05	1·12	21·0	0·92
18·4	0·11	20·0	0·50

Bei der Zunahme der Konzentration des KJ_{11} von 18—38% wächst die spezifische Leitfähigkeit beinahe auf das 250fache.

Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ist positiv, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 3.

Temperatur in Grad	$K.10^3$	Differenz
10	14·7	
15	15·5	0·8
20	16·3	0·8
25	17·1	0·8

Für die Lösung, in der das Verhältnis $\frac{KJ}{J}$ der Formel KJ_9 entsprach, wurde auch die molekulare Leitfähigkeit der möglichen Verbindung KJ_9 berechnet ($M = 1181{\cdot}4$). Die Tabelle 4 zeigt die Resultate der Bestimmungen des spezifischen Gewichts der Lösungen. Da die erhaltenen Punkte auf einer geraden Linie liegen, hat man d für dazwischen liegende Konzentrationen durch Interpolation bestimmt.

Tabelle 4.

%	d_{15}^{25}
2·96	3·1100
16·8	3·2602
35·21	3·4400

Aus dem spezifischen Gewicht und der Konzentration in Prozenten wurde die Verdünnung φ (in ccm) bestimmt. Tabelle 5 gibt die berechneten φ und μ an:

Tabelle 5.

φ	μ
1190	15·8
1580	3·89
1705	1·57
1800	0·9

Somit fällt die molekulare Leitfähigkeit äusserst rapide mit der zunehmenden Verdünnung. Der Zunahme der letzteren auf das 1·5fache entspricht die Abnahme von μ auf das 17·5fache.

IV. Die Natur des Elektrolyts.

Das reine Brom leitet den elektrischen Strom so wenig, dass man seine Leitfähigkeit, die bedeutend geringer ist als die des reinsten Wassers, mit dem Apparat nach Kohlrausch-Ostwald gar nicht bestimmen kann. Durch Schütteln von Brom mit Kaliumjodid wird die elektrische Leitfähigkeit nicht verändert. Kaliumjodid löst sich jedenfalls äusserst wenig[1]). Wenn aber zu Brom Jod zugesetzt ist, löst sich Kaliumjodid ganz beträchtlich, und die elektrische Leitfähigkeit steigt stark an.

Verschiedene Untersuchungen haben die Existenz von mehreren Polyjodiden gezeigt, und so möchte man auch im vorliegenden Falle die Auflösung des Kaliumjodids und die damit verbundene elektrische Leitfähigkeit des Broms auf die Bildung der Komplexe KJ_3; KJ_5 zurückführen[2]).

Wie in vielen analogen Fällen wird hier eine Substanz, die selbst keine einfachen Ionen bilden kann, zu einem starken Elektrolyt durch Bildung verschiedener Komplexe. Die Röntgenaufnahmen des Kristallgitters haben gezeigt[3]), dass im kristallisierten Trijodid ein Atom Jod anders gebunden ist als die anderen, die beide ganz analog und symmetrisch im Kristallgitter liegen. Auf ähnliche Weise besitzt im CsJ_5 ein Atom Jod kristallographisch ganz andere Eigenschaften als die anderen vier. Es ist deshalb sehr gut möglich, dass bei der Auflösung und Ionisation der Polyjodide ein Atom Jod Anion bildet, die anderen aber, zu neutralen Molekülen J_2 vereinigt, sich entweder an Anion

[1]) Walden, Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 220 (1900).

[2]) Dawson, Journ. Chem. Soc. **85**, 467 (1904); **99**, 1601 (1911); Hlasko, Journ. Chem. Soc. **124**, 556 (1923); Burgess und Chapman, Journ. Chem. Soc. **85**, 1305 1904).

[3]) Clark, Chem. Zentralbl. **1923**, III—IV, 104.

anlagern unter Bildung der Komplexe J_3' oder J_5' oder mit $K^{\cdot}$ komplexe Kationen $K^{\cdot}J_2$; $K^{\cdot}J_4$ bilden. Die Struktur eines Polyjodids würde dann durch die Formel $[K \,.\, nJ_2]^{\cdot}J'$ dargestellt. In Bromlösungen können auch die Brommoleküle an die Komplexe herantreten, so dass um das Kation die Wernersche innere Sphäre gebildet wird:

$$[K \,.\, nJ_2 \,.\, mBr_2]^{\cdot}J'.$$

Diese Darstellung des Ursprungs der elektrischen Leitfähigkeit in Bromlösungen lässt die Frage unbeantwortet, warum die einfachen Bromide und Jodide, die doch in Wasser weitgehend in Ionen gespalten sind, in Brom keine Leitfähigkeit zeigen, und warum erst der Übergang zu Polyjodiden sie zu starken Elektrolyden auch in Bromlösungen macht. Nach Kohlrausch ist die spezifische Leitfähigkeit der 5%igen wässerigen Kaliumjodidlösung: $K \,.\, 10^3 = 33{\cdot}8$; die 5%ige Lösung von Kaliumjodid in Bromjod (36·9% Jod) hat $K \,.\, 10^3 = 27{\cdot}8$.

Die Untersuchungen der Bromlösungen haben gezeigt, dass in diesem Lösungsmittel mit kleiner Dielektrizitätskonstante nur wenige Stoffe bedeutende Leitfähigkeit zeigen, so dass hier die Ionisationsfähigkeit eine ganz individuelle, auswählende Eigenschaft mancher Stoffe ist. Man wird in dem hier beschriebenen Falle die elektrische Leitfähigkeit durch Entstehung der „elektrischen Resonanz" erklären. Dieses ist die Übereinstimmung der molekularen Eigenschwingungen des Lösungsmittels mit denen der intramolekularen Ionen, die die Bestandteile der gelösten Komplexe bilden[1]).

Zusammenfassung.

1. Die Löslichkeit des Kaliumjodids in Brom wird durch einen Zusatz von Jod stark vergrössert. Bei 40% Jod lösen sich über 6·5% Kaliumjodid (25°).

2. Obgleich die Dielektrizitätskonstante des Broms klein ist, besitzen die Kaliumjodidlösungen eine beträchtliche elektrische Leitfähigkeit. Die spezifische Leitfähigkeit der 5%igen Lösung von Kaliumjodid in Brom-Jod (36·9% Jod) ist = 0·028, in Wasser aber 0·034.

3. Bei mittleren Konzentrationen nimmt die spezifische Leitfähigkeit auf Zusatz von Jod oder Kaliumjodid sehr stark zu. So z. B. bei der Lösung, die Jod und Kaliumjodid im Verhältnis KJ_{11} enthält, wächst die spezifische Leitfähigkeit auf das 250fache bei der Zunahme der Konzentration des KJ_{11} von 18 bis auf 38%.

---

[1]) Vgl. Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 215 (1913).

4. In Lösungen, die mit Kaliumjodid fast gesättigt sind, ändert sich die spezifische Leitfähigkeit auf weiteren Zusatz von Kaliumjodid sehr wenig.

5. Die molekulare Leitfähigkeit, für die Verbindung KJ_9 berechnet, nimmt mit zunehmender Verdünnung sehr stark ab.

6. Die Leitfähigkeit des Kaliumjodids in Brom-Jod kann durch die Bildung der Polyjodide erklärt werden, welche in komplexe Ionen in der Lösung zerfallen. Mit der Änderung der Molekulargrösse der Jodide ist die Frequenzänderung ihrer intramolekularen Eigenschwingungen verbunden, so dass eine „elektrochemische Resonanz" zwischen ihnen und den Schwingungen der Moleküle des Lösungsmittels hergestellt wird.

Kiew, Polytechnikum.
Februar 1925.

Über die van der Waalssche Zustandsgleichung.

(Anlässlich eines Aufsatzes von Herrn Berger.)

Von

J. J. van Laar.

(Eingegangen am 6. 4. 25.)

Es sind mir unlängst die beiden Arbeiten[1]) von Herrn Berger über die van der Waalssche Zustandsgleichung zu Gesicht gekommen, woraus ich zu meinem grossen Erstaunen ersah, dass hier — nach vierzig Jahren mühsamer Arbeit in besserer Richtung — der Zustandsgleichung gegenüber noch immer der alte Standpunkt mit a und b konstant eingenommen wird! Ein Standpunkt, welchen van der Waals selber schon vor mehr als vierzig Jahren verlassen hatte, nachdem es sich unwiderleglich herausgestellt hatte, dass a und b nicht nur Funktionen von T sind, sondern auch von v. Namentlich ist b eine so starke Volumfunktion, dass die Nichtbeachtung dieser Veränderlichkeit gerade bei Flüssigkeiten zu den grössten Abweichungen zwischen den experimentellen Ergebnissen und der Theorie führt. Dass diese Unstimmigkeiten sogleich verschwinden, wenn man die genannte Veränderlichkeit von b berücksichtigt, hat schon van der Waals und später speziell der Autor dieses Aufsatzes während dreissig Jahren so oft gezeigt[2]), dass es wirklich wundernehmen darf, dass Herr Berger davon niemals gehört hat. Wenigstens zitiert er nirgends in seinem ganzen Aufsatz in dieser Hinsicht unseren doch sehr bekannten Namen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 129 (1924); **115**, 1 (1925).

[2]) Siehe auch mein letztes Buch: Über die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten, L. Voss, Leipzig 1924, welches meine ganze Lebensarbeit auf diesem Gebiet resumiert, und von welchem Buch eine amerikanische Übersetzung in Vorbereitung ist. Siehe speziell die ausführlichen Tabellen auf S. 80—105; weiter S. 108 ff. und die ganzen Kapitel II (Der kritische Zustand) und III (Die Dampfdruckbeziehungen).

Infolge dieses Mangels gerät der Verfasser auf Schritt und Tritt in Irrtümer, die ich im nachfolgenden unter Angabe der diesbezüglichen Seiten meines Buches über die Zustandsgleichung klarstellen werde.

Schon auf S. 130 [zwischen Formel (5) und (6)] beginnen die Irrtümer. Wenn b eine Funktion von v ist, nämlich (siehe S. 78 meines Buches)

$$b = b_g\left(1 + \frac{b_g - b_0}{v}\right),$$

so ist zwar (mit Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von a und b) in der flüssigen Phase:

$$\alpha = \frac{1}{v}\frac{dv}{dt} = \frac{1}{w}\frac{dw}{dt},$$

wenn $\frac{v}{b} = w$ gesetzt wird; aber in $C = \frac{8}{27\,T_k}$ ist C nicht $= R\,\frac{b}{a}$, wo a und b sich auf die flüssige Phase bei relativ niedrigen Temperaturen beziehen, sondern $= R\,\frac{b_k}{a_k}$, was ganz etwas anderes ist, da $b_k =$ ungefähr $1{\cdot}5\,b$ (b bei $T = {}^1/_2\,T_k$) und $a_k = \frac{a}{1{\cdot}5}$ (a bei $T = {}^1/_2\,T_k$) ist[1]), so dass

$$\frac{b_k}{a_k} = 2\,\frac{1}{4}\cdot\frac{b}{a}$$

ist $\left(\frac{b}{a}\right.$ im flüssigen Zustand bei z. B. $\left.T = {}^1/_2\,T_k\right)$. Der Unterschied ist eben nicht gering und nicht vernachlässigbar, wie Herr Berger offenbar annimmt.

Infolgedessen sind die auf S. 131 dieses Aufsatzes berechneten Werte von a und b alle fehlerhaft.

Im § 4 (S. 137) sagt der Autor, dass die Berechnung der Ausdehnung des „idealen" van der Waalsschen Körpers so kompliziert ist, dass es ganz unmöglich ist, theoretisch die Gleichung dieser Ausdehnung zu ermitteln. Auch dieser Ausspruch ist unrichtig, denn man findet derartige Beziehungen schon öfters angestellt.

Was die Anwendung betrifft auf die Berechnung der Verdampfungswärme, können wir nur sagen, dass das alles sehr weit von dem wirklichen Sachverhalt entfernt ist. Schon die Grundformeln (11) und (12) mit $\log\frac{v_2 - b}{v_1 - b}$ sind entweder fehlerhaft oder praktisch unbrauchbar (siehe auch die Fussnote auf S. 268 meines Buches). Eine ganz ein-

[1]) Siehe S. 165 und S. 242—255 meines Buches.

fache Berechnung gibt sogleich die richtige Formel. Denn die Ausdrücke für die inneren Energien der beiden Phasen sind (2 = Dampf, 1 = Flüssigkeit):

$$e_1 = e_0 + kT - \frac{a_1}{v_1}; \quad e_2 = e_0 + kT - \frac{a_2}{v_2},$$

wo k bekanntlich die spez. Wärme bei konstantem unendlich grossem Volum ist und e_0 die sogenannte Energiekonstante. Daraus folgt unmittelbar:

$$\lambda = e_2 - e_1 = \frac{a_1}{v_1} - \frac{a_2}{v_2}.$$

Für die totale Verdampfungswärme L kommt dann noch ein Glied mit $p(v_2 - v_1)$ hinzu.

Auch folgenderweise kann man das deutlich machen: Aus der bekannten Beziehung (p_{12} ist der Koexistenzdruck)

$$\frac{dp_{12}}{dt} = \frac{1}{v_2 - v_1}\int_{v_1}^{v_2}\left(\frac{dp}{dt}\right)_v dv$$

geht hervor, da aus

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

folgt

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = \frac{R}{v-b}:$$

$$\frac{dp_{12}}{dt} = \frac{1}{v_2 - v_1}\int_{v_1}^{v_2}\frac{R}{v-b}\,dv = \frac{1}{T(v_2 - v_1)}\int_{v_1}^{v_2}\left(p + \frac{a}{v^2}\right)dv.$$

Hierin ist

$$\frac{1}{v_2 - v_1}\int_{v_1}^{v_2} p\,dv$$

offenbar $= p_{12}$. Weiter ist

$$\int_{v_1}^{v_2}\frac{a}{v^2}\,dv = \frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2},$$

so dass

$$\frac{dp_{12}}{dt} = \frac{1}{T}\left(p_{12} + \frac{\frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2}}{v_2 - v_1}\right)$$

wird. Daher wird aus der Clapeyronschen Beziehung wie oben:

$$L = T\frac{dp_{12}}{dt}(v_2 - v_1) = \left(\frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2}\right) + p_{12}(v_2 - v_1).$$

Die Unstimmigkeit (S. 136), dass das Siedevolum v_s sogar kleiner ausfällt als das „unkomprimierbare" Volumen b, im Gegensatz zu dem (aber fälschlich) aus der Wärmeausdehnung berechneten Wert, beweist klar und deutlich die von Herrn Berger vernachlässigte Volumabhängigkeit von b.

In seinem zweiten Aufsatz redet Herr Berger von der Additivität von b und a (mit einem Fragezeichen!), ohne zu wissen, dass diese Sache schon viel besser auch schon vor vielen Jahren (1916) in einer ganzen Reihe von Aufsätzen von mir erledigt ist[1]). Aber nicht von den Grössen a, sondern von den Grössen $\sqrt{a}$ hat sich die Additivität herausgestellt!

[1]) Proced. K. Akad. v. Wet. Amsterdam 1916—1918 (acht Aufsätze); Journ. de Chim. physiq. (Genua) 1916 und 1918. Alle übersetzt in der Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **104**, 57—156 (1918). Alles ausführlicher nachzulesen auf S. 176—217 meines schon oft zitierten Buches.

Tavel sur Clarens (Schweiz), 21. März 1925.

Kontraktionskonstanten und Affinität fester Verbindungen.

Von

A. Balandin.

(Eingegangen am 16. 2. 25.)

Obwohl schon mehrere Verfasser[1]) sich mit der Frage über den Zusammenhang zwischen Volumkontraktion ($\Sigma V_0 - V$) bei der Bildung fester chemischer Verbindungen (Molvolum V) aus den Elementen (Summe der Atomvolumina ΣV_0) und entsprechender Bildungswärme U beschäftigt haben, fehlt dennoch zur Zeit jede mathematische Bearbeitung dieses Verhältnisses[2]). Erschöpfende Berechnungen soll gewiss die Kristallgittertheorie in ihrer weiteren Entwicklung geben, doch zur Zeit ist die volle Durchführung der Rechnungen an grossem Tatsachenmaterial wegen Mangel an vielen schwer experimentell bestimmbaren Daten (Sublimationswärme, Ionisierungswärme u. dgl.) unmöglich.

In dieser Abhandlung habe ich die Absicht zu zeigen, dass man mit einer gewissen Annäherung Rechnungen ausführen kann, wenn man mit U nicht die Funktion $\Sigma V_0 - V$, sondern die Kontraktionskonstante[3])

$$C = \frac{V}{\Sigma V_0} \qquad (1)$$

---

[1]) M. v. Erzbach, Ber. **14**, 217, 2043 (1881); N. Beketoff, Chem. Zentralbl. II, 229 (1897); Th. W. Richards, Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 169, 597 (1902); Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 422 (1923); **46**, 1419 (1924) u. a.

[2]) Vgl. Th. W. Richards, Faraday Lecture Journ. Chem. Soc. Trans. **99**, 1201, zitiert nach Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **44**, 178 (1912): „Die genaue mathematische Bearbeitung ... der Theorie ist noch sehr weit vom Ziele, wenn sie nur überhaupt möglich ist."

[3]) Diesen Begriff hat zuerst J. J. Sasslawsky eingeführt [Trudy Nautschn. chim. Inst. Moskau II, 53 (1920)]; siehe auch Schilow, Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 452 (1922).

vergleicht. Die Ergebnisse für verschiedene anorganische Verbindungen (nach gleichen Anionen angeordnet) sind weiter in Form von Tabellen angeführt. Aus der Erfahrung findet man

$$C_{\text{beob.}} = \frac{\frac{\Sigma A}{d_{\text{beob.}}}}{\sum \frac{A}{d_{1\,\text{beob.}}}} \qquad (2)$$

wo d die Dichte der Salze, d_1 die Dichte der Ausgangskörper, A die entsprechenden Atomgewichte bedeutet. Übersichtlichkeitshalber wird in den Tabellen der Wert $C \cdot 100$ angegeben, der das Verhältnis der Volumina nach und vor der Reaktion in Prozenten wiedergibt.

Die experimentellen Daten für U und die Dichten sind den Landoltschen Tabellen[1]) entnommen, letztere aus der Spalte der wahrscheinlichsten Werte, wobei die neuesten Werte gebraucht wurden. Für die wenigen Flüssigkeiten, die hier betrachtet werden, sind die Dichten bei niedrigster Temperatur genommen. In dieser Weise werden die Zahlenwerte für d und U fixiert, und dann im weiteren stets eine und dieselbe Zahl gebraucht.

Tabelle 1.

Kontraktionskonstanten der Chloride der einwertigen Elemente[2]).

$$V_{Cl} = 21{\cdot}37. \quad C_{\text{ber.}} = 1{\cdot}1100 - \frac{U}{190}.$$

Nr.	Verbindung	U in kg. cal.	$C_{\text{beob.}} \cdot 100$	$C_{\text{ber.}} \cdot 100$	Δ in % des Ausgangsvolums
1	$CsCl$	106·4	45·88	(55·0)	(+ 9·12)
2	$RbCl$	105·0	56·44	55·74	— 0·70
3	KCl	104·05	56·23	56·24	+ 0·01
4	$NaCl$	97·7	59·76	59·58	— 0·18
5	$LiCl$	97·04	59·66	59·93	+ 0·27
6	$TlCl$	48·58	88·44	85·43	— 3·01
7	$CuCl$	33·0	98·47	93·63	— 4·84
8	$HgCl$	31·5	93·45	94·42	+ 0·97
9	$AgCl$	29·38	(81·48)	95·54	(+14·06)
10	HCl fl.	22·0	(88·98)	99·42	(+10·44)
11	Se_2Cl_2/2 fl.	11·0	98·74	105·21	+ 6·47
12	S_2Cl_2/2 fl.	7·13	107·76	107·25	— 0·51
13	JCl	5·82	107·12	107·94	+ 0·82

[1]) Landolt-Börnstein, Physik.-Chem. Tabellen, Berlin 1923.

[2]) Die gebrauchten Zahlenwerte der $A, d_{\text{beob.}}$ $U, d_{1\,\text{beob.}}$ siehe Tabelle 1a und 4.

Man sieht, dass mit fallendem U die Werte von $C_{\text{beob.}}$ zunehmen. Die Zahlen sind miteinander nicht direkt vergleichbar, weil sie sich auf verschiedene Temperaturen beziehen. Es wäre am richtigsten, sie beim absoluten Nullpunkt zu bestimmen[1]), weil dadurch der Einfluss der thermischen Ausdehnung eliminiert und U gleich A (Affinität) würde. Die Alkalichloride zeigen die kleinsten C-Werte. Thallochlorid, wie nach seinem U- so auch nach seinem C-Wert, findet seinen Platz zwischen den Alkalichloriden einerseits und anderen einwertigen Chloriden andererseits. Die Zahlen Nr. 10—13 können zwar nicht für streng genau gelten (da sie sich entweder auf Flüssigkeiten oder auf homöopolare Verbindungen beziehen), doch entsprechen sie derselben Regel.

Aus den Tabellen kann eine wichtige Schlussfolgerung gezogen werden: der Zusammenhang zwischen U und C kann mit Annäherung durch eine einfache Linearbeziehung ausgedrückt werden:

$$C_{\text{ber.}} = R - \frac{U}{U_0}, \tag{3}$$

wo R und U_0 gewisse Konstanten sind, welche für verschiedene Anionen verschiedene Werte besitzen; R ist eine Zahl ungefähr gleich 1 und U_0 besitzt die Dimension einer Energiegrösse.

Die dritte Spalte der Tabelle 1 gibt die Zahlenwerte von C auf Grund der Formel (3) berechnet, wobei die zwei Konstanten empirisch bestimmt wurden. Wie es ersichtlich ist, gelingt es auf diese Weise, durch Interpolation aus dem Wärmeeffekt die C für zwölf Chloride angenähert zu berechnen (Chlorsilber weist dabei eine starke Abweichung auf).

Zugleich gibt Formel (3) auch die Möglichkeit, für die gegebene Reihe das spez. Gewicht der Salze angenähert zu berechnen, nämlich aus den Dichten des Metalls und des Chlors und der entsprechenden Bildungswärme:

$$d_{\text{ber.}} = \frac{M}{C_{\text{ber.}} \cdot \Sigma V_0} = \frac{\Sigma A}{\left(R - \frac{U}{U_0}\right) \Sigma V_0}. \tag{4}$$

Die Berechnung der Wärmeeffekte aus den Dichten ist zur Zeit leider nur mit etwas geringerer Genauigkeit möglich. Diese Frage bietet jedoch ein gewisses Interesse, weil mit Kenntnis der chemischen Integrationskonstanten die Berechnung der chemischen Gleichgewichte aus den Dichten möglich wäre.

[1]) Vgl. R. Lorentz und W. Herz, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **117**, 169 (1921).

Tabelle 1a.

Dichten der Chloride der einwertigen Elemente.

Verbindung	$d_{beob.}$	$d_{ber.}$	Δ
$CsCl$	3·9875	3·326	− 0·661
$RbCl$	2·7621	2·797	+ 0·035
KCl	1·984	1·984	0·000
$NaCl$	2·17	2·177	+ 0·007
$LiCl$	2·068	2·059	− 0·009
$TlCl$	7·02	7·267	+ 0·247
$CuCl$	3·53	3·714	+ 0·184
$HgCl$	7·152	7·078	− 0·074
$AgCl$	5·56	(4·742)	− 0·818
HCl	1·185	1·061	− 0·124
Se_2Cl_2	2·907	2·727	− 0·180
S_2Cl_2	1·70	1·708	+ 0·008
JCl	3·22	3·197	− 0·023

Tabelle 2.

Kontraktionskonstanten der Bromide der einwertigen Elemente.

$$V_{Br} = 25{\cdot}452. \quad C_{ber.} = 1{\cdot}0450 - \frac{U}{221}.$$

Nr.	Verbindung	U in kg. cal.	$C_{beob.} \cdot 100$	$C_{ber.} \cdot 100$	Δ
14	$CsBr$	101·2	49·69	(58·61)	+ 8·92
15	$RbBr$	99·21	60·29	59·61	− 0·68
16	KBr	95·6	61·48	61·24	− 0·24
17	$NaBr$	86·1	65·16	65·54	+ 0·38
18	$LiBr$	87·06	65·21	65·11	− 0·10
19	$TlBr$	41·29	88·25	85·86	− 2·39
20	$CuBr$	24·94	93·31	93·21	− 0·10
21	$HgBr$	24·5	97·44	93·42	− 4·02
22	$AgBr$	23·4	81·22	(93·91)	+ 12·69
23	HBr	8·5	97·05	100·65	+ 3·60
24	$S_2Br_2/2$	1·0	103·79	104·05	+ 0·26

Tabelle 2a.

Dichten der Bromide der einwertigen Elemente.

Verbindung	$d_{beob.}$	$d_{ber.}$	Δ
CsBr	4·455	(3·777)	− 0·678
RbBr	3·358	3·396	+ 0·038
KBr	2·731	2·741	+ 0·010
NaBr	3·213	3·194	− 0·019
LiBr	3·464	3·470	+ 0·006
TlBr	7·540	7·750	+ 0·210
CuBr	4·72	4·725	+ 0·005
HgBr	7·307	7·621	+ 0·314
AgBr	6·473	(5·599)	− 0·874
HBr	2·157	2·080	− 0·077
S_2Br_2	2·6355	2·628	− 0·008

Tabelle 3.

Kontraktionskonstanten der Jodide der einwertigen Elemente.

$$V_J = 25{\cdot}682. \quad C_{ber.} = 1{\cdot}145 - \frac{U}{203{\cdot}5}.$$

Nr.	Verbindung	U in kg. cal.	$C_{beob.} \cdot 100$	$C_{ber.} \cdot 100$	Δ
25	*CsJ*	90·4	59·78	(70·08)	(+ 10·30)
26	*RbJ*	87·45	73·03	71·53	− 1·50
27	*KJ*	80·13	74·90	75·21	+ 0·31
28	*NaJ*	69·08	82·81	80·56	− 2·25
29	*LiJ*	61·21	85·24	84·42	− 0·82
30	*TlJ*	30·18	(109·08)	99·67	(− 9·41)
31	*CuJ*	16·3	102·74	106·34	+ 3·60
32	*HgJ*	14·2	107·32	107·52	+ 0·20
33	*AgJ*	14·99	115·11	107·13	− 7·98
34	*ClJ*	5·82	107·18	111·64	+ 4·46
35	*HJ*	− 6·04	117·51	117·47	− 0·04

Tabelle 3a.
Dichten der Jodide der einwertigen Elemente.

Verbindung	$d_{beob.}$	$d_{ber.}$	Δ
CsJ	4·508	(3·847)	− 0·661
RbJ	3·550	3·624	+ 0·074
KJ	3·115	3·103	− 0·012
NaJ	3·665	3·766	+ 0·101
LiJ	4·062	4·100	+ 0·038
TlJ	7·072	7·739	+ 0·667
CuJ	5·653	5·462	− 0·191
HgJ	7·700	7·686	− 0·014
AgJ	5·674	(6·097)	+ 0·423
ClJ	3·222	3·093	− 0·129
HJ	2·799	2·800	+ 0·001

Tabelle 4.
Dichten der einwertigen Elemente.

	A	$d_{1\ beob.}$	$d_{1\ ber.} = \frac{A}{\frac{\Sigma A}{d} \over R - \frac{U}{U_0}} - V_{(Cl,\ Br,\ J)}$		
			aus Chloriden	aus Bromiden	aus Jodiden
Cäsium . .	132·8	1·88	(2·398)	(2·371)	(2·351)
Rubidium .	85·5	1·52	1·494	1·495	1·475
Kalium . .	39·1	0·86	0·8603	0·8547	0·8656
Natrium . .	23·0	0·97	0·9644	0·9821	0·8950
Lithium . .	66·94	0·534	0·5405	0·5314	0·5187
Thallium. .	204·0	11·85	10·990	11·080	9·591
Kupfer . .	63·57	8·93	7·341	8·866	10·58
Quecksilber .	200·6	14·38 fest	14·76	12·826	14·45
Silber . . .	107·88	10·50	(19·23)	(19·83)	8·330
Wasserstoff .	1·008	0·0763 fest	0·1052	0·0852	0·07625
Selen . . .	79·2	4·26	4·910	—	—
Schwefel Rh.	32·07	2·07	2·057	2·082	—
Jod . . .	126·92	4·942	5·013	—	—
Chlor . . .	35·46	1·66	—	—	1·820

Tabelle 4a.

Kontraktionskonstanten der Fluoride der einwertigen Elemente.

$$V_F = 16{\cdot}66. \quad C_{ber.} = 0{\cdot}9320 - \frac{U}{202} \cdot$$

Nr.	Verbindung	U in kg. cal.	$C_{beob.} \cdot 100$	$C_{ber.} \cdot 100$	Δ
36	LiF	119·98	33·62	33·79	+ 0·17
37	NaF	111·4	38·16	38·05	− 0·11
38	KF	109·3	39·48	39·09	− 0·39
39	HF	45·7	67·83	70·58	+ 2·75
40	AgF	25·6	80·52	80·53	+ 0·01

Tabelle 4b.

Dichten der Fluoride der einwertigen Metalle.

Verbindung	$d_{beob.}$	$d_{ber.}$	Δ
LiF	2·601	2·588	− 0·013
NaF	2·726	2·734	+ 0.008
KF	2·369	2·392	+ 0·023
HF	0·9873	0·9487	− 0·0386
AgF	5·852	5·851	− 0·001

Es ist interessant, dass hier die Reihenfolge der Kationen eine andere als früher ist.

Tabelle 5.

Kontraktionskonstanten der Hydroxyde der einwertigen Metalle.

$$V_0 + V_H = 24{\cdot}43 \quad C_{ber.} = 0{\cdot}8050 - \frac{U}{250} \cdot$$

Nr.	Verbindung	U in kg. cal.	$C_{beob.} \cdot 100$	$C_{ber.} \cdot 100$	Δ
41	$CsOH$	101·3	42·88	39·98	− 2·90
42	$RbOH$	101·99	39·66	39·69	+ 0·03
43	KOH	102·76	39·27	39·39	+ 0·12
44	$NaOH$	102·7	39·01	39·70	+ 0·69
45	HOH fest	70·4	52·15	52·34	+ 0·19

Tabelle 5a.

Dichten der Hydroxyde der einwertigen Metalle.

Verbindung	$d_{beob.}$	$d_{ber.}$	Δ
$CsOH$	3·675	3·941	+ 0·266
$RbOH$	3·203	3·201	— 0·002
KOH	2·044	2·037	— 0·007
$NaOH$	2·130	2·093	— 0·037
HOH	0·917	0·914	— 0·003

Tabelle 6.

Kontraktionskonstanten der Sulfate der einwertigen Metalle.

$$V_S + 4\,V_0 = 60{\cdot}37. \quad C_{ber.} = 1{\cdot}0300 - \frac{U}{572}\,.$$

Nr.	Verbindung	U in kg. cal.	$C_{beob.} \cdot 100$	$C_{ber.} \cdot 100$	Δ
46	Cs_2SO_4	346·3	42·28	42·46	+ 0·78
47	Rb_2SO_4	344·7	42·78	42·74	— 0·04
48	K_2SO_4	344·3	43·25	42·81	— 0·44
49	Na_2SO_4	328·6	48·75	45·55	— 3·20
50	Li_2SO_4	342·4	57·60	(43·14)	(—14·46)
51	Tl_2SO_4	220·98	(78·60)	(64·36)	(—14·24)
52	H_2SO_4	192·2	60·96	69·40	+ 8·44
53	Hg_2SO_4	175·0	74·52	72·41	— 2·11
54	Ag_2SO_4	173·0	70·71	72·76	+ 2·05

Tabelle 6a.

Dichten der Sulfate der einwertigen Metalle.

Verbindung	$d_{beob.}$	$d_{ber.}$	Δ
Cs_2SO_4	4·2434	4·225	— 0·0184
Rb_2SO_4	3·6113	3·6140	+ 0·0027
K_2SO_4	2·657	2·691	+ 0·034
Na_2SO_4	2·698	2·894	+ 0·196
Li_2SO_4	2·210	2·951	+ 0·741
Tl_2SO_4	6·765	8·261	+ 1·496
H_2SO_4	1·858	1·629	— 0·229
Hg_2SO_4	7·56	7·781	+ 0·221
Ag_2SO_4	5·450	5·296	— 0·154

Trotzdem für die Sulfate der Ausdruck $\sum \frac{A}{d_1}$ sieben Summanden unter dem Summenzeichen enthält, wird auch in diesem Falle die allgemeine Regel im ganzen, obgleich mit stärkeren Abweichungen, erfüllt. Vorläufige Berechnungen für Sulfide und Oxyde weisen dieselben Regelmässigkeiten auf. Leider fehlen die nötigen Daten zur konsequenten Berechnung der Reihen für Salze anderer Säuren.

Der Einfluss der Wertigkeit. Die zwei Koeffizienten U_0 und R hängen nicht nur vom Anion, sondern auch von der Valenz des entsprechenden Metalls ab. Als Beispiel seien als Ergänzung zur Tabelle 1, Tabellen 7 und 8 angeführt.

Tabelle 7. Kontraktionskonstanten der Chloride der zweiwertigen Elemente.

$$2\,V_{Cl} = 43{\cdot}74. \quad C_{\text{ber.}} = 0{\cdot}98 - \frac{U}{643}.$$

Nr.	Verbindung	A	d_1	U	$C_{\text{beob.}} \cdot 100$	$C_{\text{ber.}} \cdot 100$	Δ
55	$BaCl_2$	137·37	3·6	196·8	66·76	67·39	+ 0·63
56	$SrCl_2$	87·63	2·54	195·6	67·18	67·58	+ 0·40
57	$CaCl_2$	40·09	1·55	190·3	71·58	68·90	− 2·68
58	$MgCl_2$	24·22	1·74	151·0	72·38	75·14	+ 2·76
59	VCl_2	51·0	5·6	147	71·68	74·61	+ 2·93
60	$MnCl_2$	54·93	7·3	112·0	84·06	80·58	− 3·48
61	$ZnCl_2$	65·37	7·1	97·8	90·24	82·87	− 7·37
62	$CdCl_2$	112·4	8·64	93·24	81·21	83·50	+ 2·29
63	$PbCl_2$	207·1	11·34	85·70	77·26	84·67	+ 7·41
64	$FeCl_2$	55·85	7·86	82·1	85·15	85·23	+ 0·08
65	$HgCl_2$	200·6	14·38 fest	53·3	88·30	89·71	+ 1·41
66	$CuCl_2$	63·57	8·933	51·6	88·33	89·99	+ 1·66

Tabelle 7a. Dichten der Chloride der zweiwertigen Elemente.

Verbindung	$d_{\text{beob.}}$	$d_{\text{ber.}}$	Δ
$BaCl_2$	3·856	3·820	− 0·036
$SrCl_2$	3·051	3·035	− 0·016
$CaCl_2$	2·26	2·366	+ 0·106
$MgCl_2$	2·320	2·253	− 0·067
VCl_2	3·280	3·151	− 0·129
$MnCl_2$	2·977	3·106	+ 0·129
$ZnCl_2$	2·907	3·166	+ 0·259
$CdCl_2$	4·049	3·938	− 0·111
$PbCl_2$	5·899	5·382	− 0·517
$FeCl_2$	2·988	2·985	− 0·003
$HgCl_2$	5·424	5·338	− 0·086
$CuCl_2$	3·054	2·998	− 0·056

Tabelle 8.

Kontraktionskonstanten der Chloride der dreiwertigen Elemente.

$$3\,V_{Cl} = 64{\cdot}11. \quad C_{\text{ber.}} = 0{\cdot}8600 - \frac{U}{1619}.$$

Nr.	Verbindung	A	d_1	U	$C_{\text{beob.}} \cdot 100$	$C_{\text{ber.}} \cdot 100$	Δ
67	$NdCl_3$	144·3	6·96	249·5	70·44	70·59	+ 0·15
68	VCl_3	51·0	5·6	187	71·66	74·45	+ 2·79
69	$AlCl_3$	27·1	2·70	161·0	74·71	76·06	+ 1·35
70	$FeCl_3$	55·84	7·86	96·0	81·22	80·07	− 1·15
71	$SbCl_3$	121·7	6·67	91·4	(90·49)	80·36	(−10·03)
72	$BiCl_3$	209·0	9·80	90·6	77·63	80·40	+ 2·77
73	BCl_3	10·88	1·73	89·1	(116·19)	80·50	(−35·69)
74	PCl_3	31·04	1·83	75·3	89·01	81·35	− 7·66
75	$AsCl_3$	74·96	2·03	71·4	81·41	81·59	+ 0·18
76	JCl_3	126·92	4·942	21·5	83·55	84·67	+ 1·12

Tabelle 8a.

Dichten der Chloride der dreiwertigen Elemente.

Verbindung	$d_{\text{beob.}}$	$d_{\text{ber.}}$	Δ
$NdCl_3$	4·195	4·186	− 0·009
VCl_3	3·00	2·887	− 0·113
$AlCl_3$	2·410	2·367	− 0·043
$FeCl_3$	2·804	2·844	+ 0·040
$SbCl_3$	3·064	3·446	+ 0·382
$BiCl_3$	4·750	4·619	− 0·131
BCl_3	1·434	(2·070)	+ 0·636
PCl_3	1·9036	2·083	+ 0·179
$AsCl_3$	2·205	2·200	− 0·005
JCl_3	3·110	3·069	− 0·041

Wie es ersichtlich ist, steigt U_0 mit steigender Wertigkeit, nämlich:

Valenz	1	2	3
U_0	190	643	1619.

Zu dem Gedanken über dem Zusammenhange zwischen Affinität und Kontraktionskonstanten bin ich in einer früheren Arbeit gekommen[1].

[1] A. Balandin, Zeitschr. f. Physik **26**, 145 (1924).

Im Ionengitter besitzen bekanntlich die Ionen, z. B. $K^{\cdot}$ und Cl' in KCl, verschiedene Schwingungsbewegungen. In der zitierten Arbeit wurde die folgende Annahme darüber gemacht: „Bei verschiedenen analog gebauten Verbindungen sind jene Moleküle weniger beständig, in denen der Abstand zwischen den Ionen öfter am grössten wird[1])."

Dasselbe kann auf das ganze Gitter erweitert werden, weil die Schwingungen asymmetrisch in bezug auf den Ruhepunkten der Atomkerne erfolgen. Man kann die Gitterkonstante a aus zwei Grössen zusammengesetzt sich vorstellen: eine davon a_0 bleibt für ein bestimmtes Salz unveränderlich, ist aber für verschiedene Salze verschieden (d. i. der Abstand zwischen den Ruhepunkten der Atomkerne); die zweite entspricht dem durch die Interferenzstösse bedingten Zusatzabstande a_ν, welcher infolge der Asymmetrie der rücktreibenden Kraft entsteht [Gleichung (2), loc. cit.]. Wenn man verschiedene Salze miteinander vergleichen will, muss man a_0 eliminieren, was in der Weise geschehen kann, dass man das Verhältnis von a zum mittleren Abstand zwischen den Atomkernen der entsprechenden freien Elementarkörper betrachtet. In der Tat besitzen die Elementarkörper nur eine Bande im ultraroten Teile des Spektrums, binäre Salze dagegen zwei, und daher werden im letzteren Falle Interferenzstösse möglich. Wenn sich die Vorgänge der Bildung von Molekülen vollziehen, so findet eine der Elektrostriktion analoge Volumabnahme statt. Darauf legen sich die Effekte der Interferenzstösse (a_ν), wodurch das Volum wieder vergrössert werden kann. Bei meinen Berechnungen wurde nur der letzte Umstand in Betracht gezogen.

Nach den oben erwähnten Gedanken wäre es zu erwarten, dass für verschiedene Salze das relative Volum (welches durch die entsprechende Kontraktionskonstante ausgedrückt werden kann, falls man in erster Annäherung von der geometrischen Anordnung der Ionen im Raume absieht) mit wachsender Schwingungsdifferenz ebenfalls wachsen, dagegen die Affinität (als Mass der Beständigkeit) sinken soll.

Daraus folgt der Ausdruck (für kondensierte Systeme):

$$\frac{\partial C}{\partial U} < 0, \tag{5}$$

welcher durch die Bestätigung der Formel (3) am Zahlenmaterial auch völlig bestätigt wird. Die lineare Form der Beziehung (3) zeigt es deutlich, dass die Schwingungsabstände nicht gross im Vergleich mit den absoluten Gitterkonstanten sein können.

[1]) Näheres darüber siehe loc. cit., S. 148—151.

Zusammenfassung.

1. Es wird für die Beziehung zwischen den Kontraktionskonstanten $\left(C = \frac{V}{\Sigma V_0}\right)$ und Bildungswärme (U) fester Verbindungen eine lineare Formel

$$C = R - \frac{U}{U_0}$$

vorgeschlagen, die an den Chloriden der ein-, zwei- und dreiwertigen Elemente, den Bromiden, Jodiden, Fluoriden, Hydroxyden und Sulfaten geprüft wurde (76 Verbindungen), und mit wenigen Ausnahmen bestätigt gefunden.

2. Der mögliche Zusammenhang dieser Formel mit den Eigenschwingungen fester Salze wird besprochen.

Fr. W. A. Dershawina spreche ich für die Kontrolle aller Rechnungen meinen besten Dank aus.

Moskau, Labor. f. organ. u. analyt. Chemie d. I. Universität.
10. Februar 1925.

Die Dissoziation der schwachen Elektrolyte in wässerig-alkoholischen Lösungen.

Von

L. Michaelis und M. Mizutani.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 8. 1. 25.)

Bezeichnungen.

p = $-\log^{10}$, z. B. $pK' = -\log K'$;
c = Konzentration;
a = Aktivität; im speziellen die auf eine wässerige Lösung bezogene Aktivität;
b = die auf eine alkoholisch-wässerige Lösung bezogene Aktivität;
a_{H^+} = die auf wässerige Lösung bezogene Aktivität der H-Ionen (auch für den Fall, dass das Lösungsmittel ein Wasser-Alkohol-Gemisch ist);
pH wird überall anstatt pa_{H^+} geschrieben;
m = Modulus der Aktivität eines gelösten Stoffes zwischen einer wässerigen und einer wässerig-alkoholischen Lösung; $m = b : a$;
K = Dissoziationskonstante nach strenger thermodynamischer Definition;
K' = die auf ein anderes Lösungsmittel als reines Wasser „reduzierte“ Dissoziationskonstante, z. B. die auf eine bestimmte wässerige Salzlösung, oder auf eine bestimmte salz- und alkoholhaltige Lösung reduzierte Dissoziationskonstante;
f = Aktivitätsfaktor; $f \cdot a = c$;
A^- = Säureanion;

S = undissoziierte Säure;

$\varkappa$ = die auf H-Ionen berechnete Dissoziationskonstante des Ammoniak = $\frac{a_{NH_3} \cdot a_{H^+}}{a_{NH_4^+}}$;

K_w = Ionenprodukt des Wassers = $a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$.

Vor kurzem haben wir zunächst für rein methodologische Zwecke der pH-Bestimmung den Einfluss des Zusatzes von Äthylalkohol zu wässerigen Lösungen auf die Dissoziationskonstante einiger Indikatoren untersucht[1]). Hierdurch wurden wir auf die allgemeine Frage nach dem Einfluss des Alkoholzusatzes auf die Dissoziationskonstanten der schwachen Elektrolyte überhaupt geführt. Diese Frage ist in mancher Beziehung verschieden von der nach dem Einfluss völlig wasserfreier Lösungsmittel. Selbst geringe Mengen Wasser, welche einem anderen Lösungsmittel beigemischt sind, scheinen schon einen merklichen Einfluss auf die Eigenschaften gelöster Elektrolyte zu haben, und vom Übergang des gewöhnlich als absolut bezeichneten Alkohols zu wirklich wasserfreiem Alkohol sind noch verhältnismässig grosse Änderungen der Eigenschaften von gelösten Elektrolyten beobachtet worden. Unsere Arbeit beschränkt sich auf die noch wasserreicheren Gemische von Wasser und Alkohol. Diese spielen auch in der Praxis der häufig benutzten Titration in alkoholischen, aber noch etwas Wasser enthaltenden Lösungen eine Rolle, deren theoretische Grundlage noch lückenhaft ist. Eine grosse Reihe von Untersuchungen für Wasser-Alkohol-Gemische von H. Goldschmidt[2]) bedient sich der Leitfähigkeitsmethode. Unsere Untersuchungen sind ausschliesslich mit potentiometrischen Methoden angestellt.

Zunächst möchten wir einige Festsetzungen treffen, die wir in der erwähnten früheren Arbeit schon begonnen haben. Sie betreffen die Definition der Aktivität der H-Ionen, a_{H^+}, bzw. des Logarithmus ihres reziproken Wertes, pH, in alkoholischen Lösungen. Dieser Definition steht nämlich folgende Schwierigkeit im Wege. Wir dürfen zwar annehmen, dass im Bereich extrem verdünnter Lösungen z. B. von HCl die Potentialdifferenz (PD) gegen eine Wasserstoffelektrode sowohl in reinem Wasser wie in wässerigem Alkohol dem log der Konzentration der HCl praktisch proportional ist, aber es ist nicht notwendig der Fall, dass zwei gleichkonzentrierte, extrem verdünnte HCl-Lösungen, die eine in Wasser, die andere in Alkohol, gegen eine Wasserstoffelektrode

[1]) L. Michaelis und M. Mizutani, Biochem. Zeitschr. **147** 7 (1924).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 129 (1915).

die gleiche PD haben. Die Messung einer Kette aus zwei Wasserstoffelektroden und zwei verdünnten, gleichkonzentrierten *HCl*-Lösungen, die eine in Wasser, die andere in wässerigem Alkohol, ergibt immer eine PD von einigen Millivolt. Aber wir wissen nicht, ob bei den geringsten, für die Messung der PD noch brauchbaren Konzentrationen von *HCl* das Gebiet der idealen, unendlich verdünnten Lösungen für den Alkohol schon mit derselben Annäherung erreicht ist wie für das Wasser. Ferner können wir nicht beurteilen, ob nicht ein Teil der festgestellten PD ein Flüssigkeitspotential ist. Diese Unsicherheiten können wir umgehen, wenn wir folgende Definition treffen, welche aber nur bei solchen Ketten praktisch brauchbar ist, bei denen das Flüssigkeitspotential vernachlässigt werden darf: „die Aktivität der *H*-Ionen einer alkoholischen Lösung ist gleich der Aktivität der *H*-Ionen in derjenigen wässerigen Lösung, welche den gleichen Potentialunterschied gegen die Wasserstoffelektrode hat". Daraus folgt, dass das pH einer alkoholischen Lösung aus der PD einer Wasserstoffkette, welche einerseits eine wässerige Lösung von irgendeinem bekannten pH und andererseits die alkoholische Lösung enthält, ebenso berechnet werden darf, als ob es sich um zwei wässerige Lösungen handelte. Bei der Masseinheit für die thermodynamische Aktivität einer Ionenart steht es nämlich frei, diejenige Konzentration, welcher man die Einheit der Aktivität zuschreibt, willkürlich zu wählen. Erwartet wird nur, dass bei unendlich geringer Konzentration die Aktivität proportional der Konzentration ist[1]). Bei der üblichen Definition setzt man den Proportionalitätsfaktor $= 1$. Bei unserer jetzigen Definition ist er nur für eine wässerige Lösung $= 1$, bei einer alkoholischen Lösung aber verschieden von 1. Die Messungen von H_2-Ketten mit sehr verdünnten *HCl*-Lösungen einerseits in Wasser, andererseits in wässerigem Alkohol von gleicher *HCl*-Konzentration ergeben wegen der Unsicherheit des Flüssigkeitspotentials nur, dass die Aktivität der *H*-Ionen im Alkohol wohl von gleicher Grössenordnung wie im Wasser bei gleicher Konzentration ist, genaueres lassen sie nicht erkennen. Wir gehen deshalb in dieser Arbeit auf Ketten mit *HCl*-Lösungen nicht weiter ein. Aber für Ketten, welche nicht so starke Säuren enthalten und bei denen wir das Flüssigkeitspotential als gering veranschlagen dürfen, wird das pH der alkoholischen Lösungen unbekümmert um den Alkoholgehalt wie bei einer wässerigen Lösung gemessen, wobei eine H_2-Elektrode mit wässeriger Lösung von bekanntem pH als

[1]) Siehe hierüber C. N. Lewis und M. Randall, Thermodynamics and Free Energy of Chemical Substances, New York 1923.

Bezugselektrode verwendet wird. Eine wirkliche Vernichtung des Diffusionspotentials ist freilich bei alkoholischen Lösungen viel schwieriger als bei wässerigen Lösungen. In letzteren ist *KCl* das wirksamste Mittel, sei es durch einfache Einschaltung einer gesättigten *KCl*-Lösung oder durch die Extrapolationsmethode von Bjerrum[1]) oder durch die Methode von Michaelis und Fujita[2]). Bei Gegenwart von Alkohol ist der Effekt des *KCl* wegen seiner geringeren Löslichkeit in Alkohol zweifelhafter. Die sich hieraus ergebenden Unsicherheiten des Potentials sind bei den Ketten mit Alkohol grösser als bei rein wässerigen Ketten. Es kann sich aber, von ungünstigen Fällen abgesehen, doch nur um einige Millivolt handeln, welche nicht imstande sind, das allgemeine Ergebnis der Versuche in Frage zu stellen. Jedenfalls werden wir auf die Aktivität der *H*-Ionen in reinen Lösungen starker Säuren, bei denen diese Fehlerquelle besonders gross wird, nicht eingehen.

Wenn wir die Einheit der Aktivität eines gelösten Stoffes in dem Lösungsmittel *A* so wählen, dass bei unendlich kleiner Konzentration des Stoffes in diesem Lösungsmittel die Aktivität gleich der Konzentration in diesem Lösungsmittel wird, so können wir das die „auf das Lösungsmittel *A* selbst bezogene Aktivität" nennen. Wenn wir aber die Einheit der Aktivität eines in dem Lösungsmittel *A* gelösten Stoffes so wählen, dass bei sehr kleiner Konzentration die Aktivität gleich derjenigen Konzentration wird, welche der gelöste Stoff in dem Lösungsmittel *B* haben muss, damit er die gleiche partiale molare freie Energie[3]) hat wie in dem Lösungsmittel *A*, so können wir das „die auf das Lösungsmittel *B* bezogene Aktivität des in *A* gelösten Stoffes" nennen. Ist der gelöste Stoff ein Ion, so ist seine partiale molare, freie Energie in den beiden Lösungsmitteln gleich, wenn beide Lösungen die gleiche PD gegen eine für diese Ionenart reversible Elektrode haben. Die auf *A* und auf *B* bezogenen Aktivitäten eines in beliebiger Konzentration in *A* gelösten Stoffes stehen in einem unabänderlichen Verhältnis zueinander, welches man den Modulus der Aktivität, *m*, nennen könnte. Die nach dem gemachten Vorschlag gemessene Aktivität der *H*-Ionen ist also stets die auf Wasser bezogene Aktivität der in einem Wasser-Alkohol-Gemisch gelösten *H*-Ionen. Der Wasser-Modulus derselben ist für einen gegebenen Alkoholgehalt konstant, aber bisher unbekannt. Wir werden nur die die Aktivität der *H*-Ionen stets auf das Wasser, die der andern ge-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 198 (1896).
[2]) Biochem. Zeitschr. **142**, 398 (1923).
[3]) S. Lewis und Randall, loc. cit.

lösten Molekül- und Ionenarten aber auf das jeweilige Lösungsmittel selbst beziehen.

Überlegen wir uns nun, welchen Sinn dann z. B. die Dissoziationskonstante einer Säure erhält. Sinngemäss ist die eigentliche Dissoziationskonstante derselben für die wässerig-alkoholische Lösung

$$K = \frac{b_{H^+} \cdot b_{A^-}}{b_S} = m \cdot a_{H^+} \cdot \frac{b_{A^-}}{b_S} .$$

b ist die auf das Alkohol-Wasser-Gemisch, a die auf Wasser bezogene Aktivität. In unendlich verdünnten Lösungen können wir

$$b_{A^-} = c_{A^-} \quad \text{und} \quad b_S = c_S$$

setzen, und es wird

$$\frac{K}{m} = K' = a_{H^+} \cdot \frac{c_{A^-}}{c_S} . \tag{1}$$

$K' = \frac{K}{m}$ ist also eine der wahren Dissoziationskonstante proportionale Grösse. Ist die Lösung nicht unendlich verdünnt, so muss jedes c mit dem auf die alkoholische Lösung bezogenen Aktivitätsfaktor f multipliziert werden, und es ist

$$\frac{K}{m} = K' = a_{H^+} \cdot \frac{f_{A^-} \cdot c_{A^-}}{f_S \cdot c_S} .$$

Die „reduzierte Konstante", K', kann wie eine wahre Dissoziationskonstante zur Charakterisierung der Stärke der Säure in dem betreffenden Lösungsmittel benutzt werden.

Das Problem besteht also z. B. in einer Bestimmung der Dissoziationskonstante der Essigsäure in wässerig-alkoholischen Lösungen. Die Methode besteht dann in der Messung des pH eines sehr verdünnten Gemisches äquivalenter Mengen von Essigsäure und Natriumacetat, wobei Mischungen von Wasser und Alkohol als Lösungsmittel dienen. Unter der Annahme, dass das Natriumacetat völlig dissoziiert ist, und dass die auf das Lösungsmittel bezogene Aktivität der Acetationen praktisch gleich ihrer Konzentration ist, ist a_{H^+} dieser Mischung $= K$ der Essigsäure. Ob die soeben erwähnte Annahme betreffs der Acetationen in wässerig-alkoholischen Lösungen mit ebenso leidlicher Annäherung berechtigt ist wie in verdünnten wässerigen Lösungen, ist zweifelhaft. Da die Abweichungen des Aktivitätsfaktors von 1 den interionischen elektrostatischen Kräften zugeschrieben werden dürfen, so können wir annehmen, dass diese Abweichungen in Lösungsmitteln von kleinerer Dielektrizitätskonstante grösser sind als im Wasser. Dieser Umstand verhindert bisher eine lückenlose theoretische Behandlung

der Frage. Jedoch erhalten wir auch praktisch brauchbare Resultate, wenn wir darauf keine Rücksicht nehmen und in den Formeln des Massenwirkungsgesetzes, ausser für die *H*-Ionen, die Konzentrationen statt der Aktivitäten einsetzen. Die Berechtigung hierzu geht aus folgender Überlegung hervor.

Nehmen wir an, dass das auf diese Weise bestimmte K' von dem thermodynamisch richtig definierten K etwas abweicht. Wir können dann die aus der Messung berechnete Grösse K' ein „auf den betreffenden Alkohol- und Salzgehalt reduziertes" K nennen. Wenn wir dieses für verschiedene Alkoholgehalte bestimmen, so genügt das, um den praktisch interessierenden Einfluss des Alkohols zu erkennen. Die Verhältnisse liegen ähnlich, wie wenn wir in wässerigen Lösungen von einem „auf einen bestimmten Salzgehalt reduzierten" K' sprechen. Wenn man z. B. zu einem sehr verdünnten wässerigen Gemisch von gleichen Mengen Essigsäure und Natriumacetat *NaCl* hinzufügt, so wird das pH geändert[1]). Da in salzfreier Lösung des Acetatgemisches die *H*-Aktivität desselben gleich dem K der Essigsäure ist, so nennen wir die in der salzhaltigen Lösung gemessene *H*-Aktivität das „auf den betreffenden Salzgehalt reduzierte" K' der Essigsäure. Die thermodynamisch richtig definierte Dissoziationskonstante der Essigsäure ist

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_S} = a_{H^+} \cdot \frac{f_{A^-} \cdot c_{A^-}}{f_S \cdot c_S}.$$

Die auf den betreffenden Salzgehalt reduzierte Konstante ist

$$K' = K \cdot \frac{f_S}{f_{A^-}} = a_{H^+} \cdot \frac{c_{A^-}}{c_S}, \qquad (1)$$

wobei $\frac{f_S}{f_{A^-}}$ im allgemeinen unbekannt bleibt. Wenn wir nun finden, dass bei konstanter Konzentration von Essigsäure und Natriumacetat a_{H^+} und daher auch K' bei Gegenwart von *NaCl* kleiner ist als das K bei Abwesenheit von *NaCl*, so ist es sinnentsprechend, wenn wir sagen: „die Essigsäure wird unter den gegebenen Umständen durch Zusatz von *NaCl* schwächer". Wir dürfen also K' als ein Mass für die Stärke der Säure betrachten, wenn wir ihren Zustand in verschiedenen Lösungsmitteln miteinander vergleichen. Es sind zwar auch andere Festsetzungen für die Vergleichung der Säurestärke in verschiedenen Lösungsmitteln möglich, aber dies ist jedenfalls eine der möglichen und eine brauchbare. In demselben Sinne dürfen wir sagen,

[1]) L. Michaelis und A. Krüger, Biochem. Zeitschr. **119**, 307, 323 (1921) und L. Michaelis und T. Kakinuma, Biochem. Zeitschr. **143**, 484 (1923).

dass eine Säure durch Zusatz von Alkohol schwächer wird, wenn die alkoholische Lösung eines sehr verdünnten Gemisches dieser Säure mit ihrem Salz eine kleinere (auf Wasser bezogene) H^+-Aktivität hat als die wässerige Lösung.

Die Einführung der auf einen gegebenen Salz- und Alkoholgehalt reduzierten Dissoziationskonstante gestattet uns bei der Formel des Massenwirkungsgesetzes die Konzentrationen statt der Aktivitäten einzusetzen, ausser bei den H-Ionen. Definieren wir die für einen gegebenen Salz- und Alkoholgehalt reduzierte Konstante nach Gleichung (1), so bleibt nämlich K' praktisch konstant, wenn wir in einer Mischung der Säure mit ihrem Alkalisalz die Konzentration der freien Säure variieren, weil der Aktivitätsfaktor einer unelektrischen Molekülart (f_S), solange sie überhaupt nur in einigermassen verdünntem Zustand vorhanden ist, praktisch von ihrer Konzentration unabhängig ist. Wenn wir jedoch die Menge des Alkalisalzes dieser Säure variieren, so wird auch K' etwas variieren, weil der Aktivitätsfaktor einer Ionenart schon in starken Verdünnungen merklich von ihrer Konzentration abhängt. Die Richtigkeit dieser Tatsache ist für wässerige Lösungen zur Genüge nachgewiesen. Es ist aber nicht überflüssig, sie auch für alkoholische Lösungen wenigstens durch ein experimentelles Beispiel zu belegen. Dies geschieht durch die Versuche der Tabelle 1. Das Lösungsmittel ist 70%iger Alkohol. Versuch 1 und 2 enthält gleiche Konzentration an Natriumacetat und variierte Mengen Essigsäure, im Verhältnis 1 : 10. In der Tat ist die pH-Differenz genau gleich 1. Dasselbe gilt für die Versuche 3 und 4, in welchen das Natriumacetat auf 0·01 norm. konstant gehalten und die Essigsäure variiert wird. Vergleicht man aber Versuch 1 mit 3 oder 2 mit 4, wobei die Essigsäure konstant gehalten und das Natriumacetat variiert wird, so ist die pH-Differenz nur je 0·84.

Tabelle 1.

Lösung von Essigsäure + Natriumacetat in 70%igem Alkohol. Temperatur 19·8°.

	Molarität		PD gegen die gesättigte Kalomelelektrode	pH
	der Essigsäure	des *Na*-Acetat		
1	0·1	0·1	606·0	6·18
2	0·01	0·1	664·5	7·18
3	0·1	0·01	557·5	5·34
4	0·01	0·01	615·5	6·34

Für einen gegebenen Salz- und Alkoholgehalt ist also K' eine Konstante, und bei nur geringfügiger Variation des Salzgehaltes bleibt K' wenigstens beinahe konstant. K' verdient daher insofern den Namen einer Konstante, als es sich wenigstens bei Variation der Konzentration der freien Säure praktisch nicht ändert. Befindet sich das Acetatgemisch neben einem grossen Überschuss eines Neutralsalzes wie $NaCl$ in der Lösung, so bleibt K' sogar bei Variation des Natriumacetat praktisch konstant. Dasselbe gilt für die K' aller schwachen einbasischen Säuren und der ersten Dissoziationsstufen der mehrbasischen Säuren.

Für die zweite Dissoziationsstufe einer mehrbasischen Säure trifft das nicht mehr so gut zu. Bezeichnet man als K_2 die Grösse

$$K_2 = \frac{a_{H_2PO_3^-} \cdot a_{H^+}}{a_{HPO_3^=}} = a_{H^+} \cdot \frac{f_{H_2PO_3^-} \cdot c_{H_2PO_3^-}}{f_{HPO_3^=} \cdot c_{HPO_3^=}}$$

so müsste man unter K_2' verstehen

$$K_2' = K_2 \cdot \frac{f_{HPO_3^=}}{f_{H_2PO_3^-}} .$$

Die beiden hier vorkommenden Aktivitätsfaktoren beziehen sich auf Ionen; unelektrische Molekülarten sind an dem Gleichgewicht nicht beteiligt. Jeder der beiden Aktivitätsfaktoren hängt also merklich von der Art und Konzentration aller gelösten Ionenarten ab, und jeder von beiden in verschiedener Weise, da es sich um Ionen verschiedener Wertigkeit handelt. K_2' bleibt also in einem Gemisch von primärem und sekundärem Phosphat weder bei der Variation des einen noch des anderen wirklich konstant. Das ist sicherlich auch der Grund für die mangelnde Übereinstimmung bei der Bestimmung zweiter Dissoziationskonstanten von verschiedenen Autoren unter verschiedenen Bedingungen. Unsere für die höheren Dissoziationskonstanten von Phosphorsäure und Kohlensäure bestimmten K_2' sind daher weniger gut definierte Grössen als die der einbasischen Säuren.

Bei einbasischen Säuren ist also praktisch genau

$$K' = \frac{K}{f_{A^-}} .$$

Da die Konzentration der Säureanionen in allen unseren Versuchen um 0·01 mol. ist und die Aktivitätsfaktoren für verschiedene einwertige Anionen bei gleicher Konzentration, namentlich wenn dieselbe klein ist, nicht sehr verschieden voneinander sein können bei gleichem

Alkoholgehalt, so ist K' eine Grösse, welche dem eigentlich richtigen Mass für die Säurestärke K fast genau proportional ist. Das gibt um so mehr die Berechtigung, K' als ein praktisch brauchbares, wenn auch nur relatives Mass für den Einfluss des Alkohols auf die Säurestärke zu betrachten; relativ in dem Sinne, dass die für eine einzelne Säure festgestellten Werte von K' bei verschiedenem Alkoholgehalt keine absolute Bedeutung haben, aber gestatten, bei verschiedenen Säuren den Einfluss des Alkohols zu vergleichen.

Im folgenden sollen nun nach diesem Prinzip die reduzierten Konstanten einiger Säuren und Basen in Gemischen von Wasser und Alkohol untersucht werden. Mit Rücksicht auf unsere Aufgabe brauchen an die Wasserfreiheit des benutzten Alkohols keine zu hohen Ansprüche gestellt zu werden, da die Versuche in der Regel nur bis Alkoholkonzentrationen von 90%, mitunter 95% ausgedehnt wurden. Es wurde deshalb käuflicher absoluter Alkohol von einem Gehalt von mindestens 98·5% über Kalk destilliert und für die Berechnung der Mischungen desselben mit Wasser einfach als 100%ig in Rechnung gesetzt. Der dadurch verursachte Fehler liegt innerhalb der sonstigen Versuchsfehler. Alle sonst benutzten Präparate wurden aus Kahlbaumschen Präparaten umkristallisiert, mit Ausnahme von Essigsäure, Propionsäure und Milchsäure. Als Ableitungselektrode wurde in einem Teil der Versuche die Standardacetatelektrode, d. h. eine Wasserstoffelektrode mit einer wässerigen Lösung von 0·1 norm. Essigsäure + 0·1 norm. Natriumacetat; in anderen Versuchsreihen wurde eine mit KCl gesättigte Kalomelelektrode benutzt, deren Potential gegen die Standardacetatelektrode täglich kontrolliert wurde. Das pH der Standardacetatelektrode wurde = 4·62 gesetzt. Die Messungen wurden in einem Luftthermostaten bei konstanter, der Zimmertemperatur naheliegender und jedesmal vermerkter Temperatur ausgeführt. Die beiden Lösungen wurden durch eine gesättigte wässerige KCl-Lösung verbunden, die Messung der elektromotorischen Kraft nach dem Kompensationsverfahren ausgeführt.

Wegen der Verschiedenheit des Dampfdruckes über Wasser und wässerigem Alkohol ist die Verschiedenheit des Wasserstoffpartialdrucks je nach dem Alkoholgehalt zu berücksichtigen. Die Korrektur, welche nötig ist, um die PD auf gleichen Wasserstoffdruck in beiden Elektroden zu reduzieren, übersteigt aber bei Zimmertemperatur kaum 0·5 Millivolt und ist deshalb nur in der ersten Versuchsreihe notiert, weiterhin wurde sie nicht berücksichtigt, da sie in den Bereich der sonstigen Unsicherheiten fällt.

Essigsäure.

Tabelle 2.

pK' der Essigsäure. Temperatur 18·5°.

Jede Lösung enthält Essigsäure und *Na*-Acetat, je 0·01 molar, und Alkohol in den Volumprozenten der Spalte I. In Spalte II ist für je zwei Parallelversuche die Potentialdifferenz gegen eine wässerige Lösung von 0·1 mol. Essigsäure + 0·1 mol. *Na*-Acetat angegeben, deren $pH = 4{\cdot}62$ gesetzt wurde. In Spalte III ist die Potentialdifferenz auf gleichen H_2-Partialdruck der Elektrodensäure reduziert.

Alkoholgehalt in Volumprozent	PD gegen wässerige Lösung von 0·1 mol. Essigsäure + 0·1 mol. *Na*-Acetat	PD mit Dampfdruck Korrektur	pK' der Essigsäure
0	4·2	—	4·70
	4·5	—	
10	9·9	9·9	4·79
	10·0	10·0	
20	17·7	17·8	4·94
	18·2	18·3	
30	29·2	29·5	5·12
	28·0	28·3	
40	44·1	44·4	5·38
	43·4	43·7	
50	60·7	61·0	5·68
	60·2	60·5	
60	79·0	79·3	6·00
	79·2	79·5	
70	99·4	99·7	6·34
	98·7	99·0	
80	118·7	119·1	6·69
	120·0	120·4	
90	142·7	143·1	7·10
	143·2	143·6	

In Spalte 4 der Tabelle 2 ist das auf einen Salzgehalt von 0·01 norm. Natriumacetat und den betreffenden Alkoholgehalt reduzierte pK' angegeben. Wie man sieht, ist der Einfluss des Alkoholgehalts so gross, dass etwaige Unsicherheiten, die sich aus den erwähnten theoretischen Schwierigkeiten ergeben, die Wirkung des Alkohols nicht verdecken können, selbst wenn diese Unsicherheiten wider Erwarten mehr als eine Stelle der ersten Dezimale von pK' betreffen sollten. Das pK' steigt zwischen 0 und 90% Alkohol von 4·70 auf 7·10.

In einer anderen Versuchsreihe wurde ein Gemisch von 0·04 mol. Essigsäure und Natriumacetat untersucht. Das sich hieraus ergebende pK' muss etwas verschieden sein von dem der vorigen Versuchsreihe mit 0·01 mol. Konzentration. Die folgende Tabelle 2a zeigt aber, dass die Unterschiede sehr klein sind und für unsere Zwecke vernachlässigt werden können:

Tabelle 2a.
Wie Tabelle 2, jedoch je 0·04 mol. Essigsäure und *Na*-Acetat.

Alkoholgehalt in Volumprozent	PD. gegen wässerige 0·1 mol. Lösung von Essigsäure u. *Na*-Acetat	$pH = pK'$
0	2·4	4·66
20	17·6	4·93
40	43·0	5·36
60	76·0	5·94
80	116·7	6·64

Entsprechende Versuche mit Propionsäure sind in Tabelle 3 verzeichnet. Der Einfluss des Alkohols ist sehr ähnlich wie bei Essigsäure, die Änderung von pK' zwischen 0 und 80% Alkohol ist 2·18 gegen 1·99 bei Essigsäure. Von einer systematischen Untersuchung über die Bedeutung der Länge der Kohlenstoffkette soll in dieser Mitteilung zunächst noch abgesehen werden.

Tabelle 3.
Die Lösungen enthalten je 0·01 Mol Propionsäure + 0·01 Mol Natriumpropionat pro Liter. Temperatur 19°.

Alkoholgehalt in Volumprozent	PD gegen eine gesättigte Kalomelelektrode	$pH = pK'$
0	527·8	4·84
20	544·3	5·12
40	573·8	5·63
60	613·0	6·30
80	654·8	7·02
95	689·5	7·62

Phosphorsäure.

Es wurde zunächst die zweite Dissoziationsstufe untersucht, indem ein Gemisch von je $^1/_{100}$ mol. primärem und sekundärem Natriumphosphat gemessen wurde (Tabelle 4). Wegen der Schwerlöslichkeit in Alkohol konnte die Untersuchung nur bis zu 70% Alkohol ausgedehnt werden. In diesem Bereich steigt pK' von 7·08 auf 8·82, die Differenz ist 1·74; bei der Essigsäure für das gleiche Alkoholintervall 1·64. In derselben Weise wurde die dritte Dissoziationsstufe der Phosphorsäure untersucht an einem Gemisch von je $^1/_{100}$ mol. sekundärem und tertiärem Natriumphosphat, zwischen 0 und 60% Alkoholgehalt (Tabelle 5).

In diesem Bereich steigt pK' von 11·53 bis 12·58, also um 1·05 (bei der Essigsäure in dem gleichen Intervall um 1·30).

Tabelle 4.

Phosphorsäure, 2. Stufe. Temperatur 16°.

Gemisch von 0·01 mol. NaH_2PO_4 und 0·01 mol. Na_2HPO_4. Die PD gegen dasselbe wässerige Acetatgemisch wie in Tabelle 1.

Alkoholgehalt in Volumprozent	PD	pK'
0	655·3	7·08
10	666·7	7·26
20	678·3	7·46
30	692·5	7·71
40	706·4	7·95
50	721·9	8·22
60	737·7	8·50
70	756·0	8·82

Tabelle 5.

Phophorsäure, 3. Stufe.

Gemisch von 0·01 mol. Na_2HPO_3 und 0·01 mol. Na_3PO_4. Die PD gemessen gegen dasselbe Acetatgemisch wie in Tabelle 1.

Alkoholgehalt in Volumprozent	PD	Temperatur in Grad	pK'
0	908·2	14	11·53
10	915·9	14·4	11·65
20	924·6	14·6	11·81
30	935·8	14·8	11·99
40	947·3	15	12·19
50	958·7	15	12·39
60	969·4	15	12·58

Milchsäure.

Es wurde eine Mischung von 0·01 mol. Milchsäure und ebensoviel Natriumlaktat gemessen (Tabelle 6). Der Unterschied von pK' zwischen 0 und 90% Alkohol beträgt 2·25, fast ebenso wie bei der Essigsäure (2·40).

Tabelle 6.

Milchsäure. Temperatur 15·2°.

Gemisch von 0·01 mol. Milchsäure + 0·01 mol. *Na*-Laktat.

Alkoholgehalt in Volumprozent	PD	pK'
0	463·5	3·71
10	469·6	3·82
20	478·0	3·96
30	490·5	4·18
40	501·5	4·37
50	520·3	4·70
60	539·5	5·04
70	554·5	5·30
80	574·0	5·64
90	592·0	5·96

Salicylsäure.

Es wurde eine Mischung von je 0·02 mol. Salicylsäure und Natriumsalicylat benutzt (Tabelle 7). Die alkoholärmste Mischung in dieser Serie enthält nicht 0, sondern 4% Alkohol, weil eine alkoholische Stammlösung der Säure benutzt wurde. Der Einfluss des Alkohols ist fast derselbe wie bei der Essigsäure; Unterschied im pK' bis 90% Alkohol bei Salicylsäure 2·36, bei Essigsäure 2·40.

Tabelle 7.

Salicylsäure. Temperatur 20·5°.

Die Lösung ist 0·01 mol. an Salicylsäure und ebenso an *Na*-Salicylat; d. h. 1 ccm 0·5 Salicylsäure (in Alkohol gelöst) und 0·5 ccm wässerige *NaOH* wurden auf 25 ccm aufgefüllt.

Alkoholgehalt in Volumprozent	PD gegen Kalomelelektrode	$pH = pK'$
4	425·0	3·06
10	429·1	3·13
20	436·7	3·28
30	451·5	3·52
40	468·0	3·80
50	485·0	4·09
60	504·5	4·43
70	521·7	4·72
80	540·5	5·05
90	562·3	5·42

Benzoesäure.

Es wurde ein Gemisch von 0·01 norm. Benzoesäure mit ebensoviel Natriumbenzoat gemessen (Tabelle 8). Der Einfluss des Alkohols ist

deutlich grösser als bei der Essigsäure, der Unterschied bis 90% Alkohol 2·80 gegen 2·40.

Tabelle 8.

Benzoesäure. Temperatur 19°.

0·01 norm. Benzoesäure + 0·01 norm. Natriumbenzoat (d. h. 0·5 ccm norm. Benzoesäurelösung in Alkohol + 2·5 ccm 0·1 norm. wässerige $NaOH$, auf 25 ccm Volumen aufgefüllt).

Alkoholgehalt in Volumprozent	PD	$pH = pK'$
2	493·0	4·23
10	497·7	4·31
20	509·8	4·52
30	528·0	4·83
40	550·8	5·23
50	573·5	5·62
60	592·0	5·94
70	613·0	6·30
80	633·0	6·65
90	655·0	7·03

Kohlensäure.

Es wurde wenigstens die zweite Dissoziationsstufe der Kohlensäure untersucht an einem Gemisch von je $^1/_{20}$ mol. Natriumbikarbonat und Natriumkarbonat (Tabelle 9). Die Änderung von pK' bis 60% Alkohol beträgt 1·48, gegen 1·30 bei Essigsäure.

Tabelle 9.

Kohlensäure, 2. Stufe.

$^1/_{20}$ mol. $NaHCO_3$ + $^1/_{20}$ mol. Na_2CO_3.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD	pK'
0	21	831·5	10·03
20	18·7	858·3	10·31
40	19	887·5	10·80
60	19·5	931·0	11·51

Ammoniak.

Es wurden Gemische von je 0·04 mol. NH_3 und NH_4Cl gemessen (Tabelle 10), in einer zweiten Versuchsreihe Gemische von je 0·01 mol. Lösung dieser Stoffe (Tabelle 11). Die Unterschiede der beiden Versuchsreihen sind wohl nicht grösser als bei dem verschiedenen Salz-

Tabelle 10.

Ammoniak. Temperatur 18°.

Gemisch von 0·04 norm. NH_3 + 0·04 norm. NH_4Cl.

Alkoholgehalt in Volumprozent	PD	$pH = px'$
0	796·6	9·50
10	791·2	9·40
20	787·8	9·34
30	784·6	9·28
40	782·9	9·25
50	781·4	9·22
60	779·0	9·18
70	774·6	9·10
80	770·5	9·03
90	760·8	8·87

Tabelle 11.

Ebenso wie Tabelle 10, aber je 0·01 norm. NH_3 und NH_4Cl.

Temperatur 18°.

Alkoholgehalt in Volumprozent	PD	$pH = px'$
0	793·7	9·44
30	780·7	9·21
60	774·5	9·11
90	755·6	8·78
95	749·0	8·69

gehalt erwartet werden kann[1]). Um aus dem gemessenen pH das pK' des Ammoniaks zu berechnen, muss erst eine theoretische Schwierigkeit umgangen werden. Man versteht nämlich gewöhnlich unter der Dissoziationskonstante K_b des Ammoniaks die Grösse

$$K_b = \frac{a_{NH_4^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{NH_3}}.$$

Die Auswertung dieser Formel erfordert die Kenntnis der OH^--Aktivität. Diese kann aus der gemessenen H^+-Aktivität nur berechnet werden, wenn das Ionenprodukt des Wassers bekannt ist. Dies ist aber für alkoholische Lösungen recht unsicher. Die darüber vorliegenden älteren Messungen von Löwenherz[2]) sind unter Voraussetzungen gemacht, deren Gültigkeit fraglich geworden ist. Bei dem heutigen Stand der Kenntnisse ist es wünschenswert, das Ionenprodukt des Wassers in alkoholhaltigen Lösungen ganz aus dem Spiel zu lassen. Das ist

[1]) In dem Diagramm ist für beide Versuchsreihen je eine Kurve gezeichnet.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 283 (1896).

leicht möglich, wenn man für die Dissoziation des Ammoniaks (und überhaupt der Amine) die Gleichung

$$NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + H^+$$

zugrunde legt. Dieses Verfahren wurde auch von Adams[1]) und H. Goldschmidt[2]) empfohlen. Dann hätte man unter der Dissoziationskonstante des Ammoniaks zu verstehen:

$$\varkappa = \frac{a_{NH_3} \cdot a_{H^+}}{a_{NH_4}} .$$

$\varkappa$ steht zu der gewöhnlich benutzten Konstante in der Beziehung

$$\varkappa = \frac{K_w}{K_b},$$

wo K_w das Ionenprodukt des Wassers ist. Eine Base ist um so stärker, je kleiner ihr $\varkappa$ oder je grösser ihr K_b ist. In einem Gemisch von NH_3 und NH_4Cl ist dann

$$\varkappa = a_{H^+} \cdot \frac{a_{NH_4^+}}{a_{NH_3}} .$$

Wenn wir in dieser Gleichung ausser für die H-Ionen die Konzentrationen statt der Aktivitäten einsetzen, erhalten wir an Stelle von $\varkappa$ das auf den betreffenden Salz- und Alkoholgehalt reduzierte $\varkappa'$. Wenn wir annehmen, dass die Basenstärke des Ammoniaks durch Alkohol geschwächt wird, so ist zu erwarten, dass $\varkappa'$ grösser oder $p\varkappa'$ kleiner wird durch Zusatz von Alkohol. Das ist nun zwar der Fall, wie man sieht, aber der Unterschied ist bedeutend kleiner als bei den Säuren. Während bei Essigsäure pK' zwischen 0 und 90% Alkohol um 2·40 steigt, fällt $p\varkappa'$ bei Ammoniak in dem gleichen Alkoholintervall nur um 0·63 (bei einem Salzgehalt von 0·04 mol. NH_4Cl) bzw. um 0·75 (bei einem Salzgehalt von 0·01 mol. NH_4Cl, interpoliert aus den Versuchen mit 80% und 95% Alkohol). Die Basenstärke des Ammoniaks wird also nach dieser Definition viel weniger durch Alkohol beeinflusst als die der Säure. Bei anderer Definition würde das Ergebnis anders lauten können. Wenn wir z. B. das Ionenprodukt des Wassers in Alkoholwassergemischen kennen und danach K_b berechnen würden, so würde diese Änderung zahlenmässig anders ausfallen. Trotzdem genügt unser Resultat für eine wichtige Schlussfolgerung über das Verhalten von Ammoniak in Alkohol.

Willstätter und Waldschmidt-Leitz[3]) erwähnen nämlich, dass man in alkoholischen Lösungen die Anionen von Ammoniumsalzen

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1503 (1916).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 116 (1921).
[3]) Ber. **54**, 2988 (1921).

(wie Oxalat oder Rhodanid) alkalimetrisch mit Phenolphtalein titrieren kann. Das Ammoniak wirkt dann nicht als Base. Die Autoren deuten diese Tatsache durch die Annahme, dass Ammoniak in alkoholischer Lösung seinen Basencharakter verliert. Unsere Zahlen genügen aber auf alle Fälle dazu, zu zeigen, dass das durchaus nicht der Fall ist. Andererseits haben wir in unserer früheren Arbeit[1]) gezeigt, dass der Umschlagspunkt des Phenolphtalein durch Alkohol sehr stark nach der alkalischen Seite verschoben wird. Die Möglichkeit, die Anionen der Ammoniaksalze in Alkohol zu titrieren, beruht also im wesentlichen auf einer geeigneten Veränderung des Indikators durch den Alkohol. Betrachten wir auf Grund unserer erwähnten Arbeit dasjenige pH, bei welchem Phenolphtalein die Hälfte seiner maximalen Farbtiefe hat, als Dissoziationskonstante des Phenolphtalein, was mit ziemlicher Annäherung zutreffen dürfte[2]), so erhalten wir für die Konstanten von Ammoniak und Phenolphtalein folgende Werte:

	In Wasser	In Alkohol von 90%
pK für NH_3	9·5	8·9
pK für Phenolphtalein .	8·6	12·6
Differenz	0·9	4·3

In wässeriger Lösung ist die Differenz der logarithmischen Konstanten nur 0·9, und infolgedessen muss das Phenolphtalein für die Gegenwart von Ammoniak empfindlich sein. In 90%igem Alkohol ist diese Differenz 4·3, d. h. sehr gross, und daher ist in demjenigen pH-Bereich, in welchem die Dissoziation des Ammoniaks stark vom pH abhängt, die Dissoziation des Phenolphtalein vom pH praktisch unabhängig, und umgekehrt. Oder mit andern Worten: der Dissoziationszustand des Phenolphtalein in seinem empfindlichen pH-Bereich wird durch Ammoniak nicht beeinflusst. Auch in wässeriger Lösung kann man ziemlich scharf NH_4Cl wie HCl titrieren, wenn man einen Indikator mit genügend alkalischem Umschlagspunkt anwendet, wenn man z. B. mit Alizaringelb R gegen 0·1 norm. $NaOH$ titriert und als Endpunkt die Erreichung desjenigen Rotorange-Tons betrachtet, wie er in stark alkalischer Lösung nicht mehr überschritten werden kann. Der Endpunkt ist nicht ganz so scharf wie bei der Titration mit Phenolphtalein in alkoholischer Lösung, vielleicht weil der Indikator nicht

[1]) Loc. cit., S. 136.

[2]) Für die gewöhnlichen einsäuerigen, einfarbigen Indikatoren trifft es genau zu.

ganz geeignet ist, zum Teil aber wohl auch aus einem Grunde, den Hildebrand[1]) für die Schärfe vieler Titrationen in alkoholischer Lösung vorbringt. Weil nämlich das Ionenprodukt des Wassers im Alkohol kleiner ist als in reinem Wasser, so ist der pH-Sprung im Äquivalenzpunkt der Titration in Alkohol grösser als in Wasser. Jedenfalls beruht die Titrierbarkeit in Alkohol nicht darauf, dass das Ammoniak seinen basischen Charakter verliert.

Glykokoll.

Um auch bei der Berechnung der Konstanten der amphoteren Elektrolyte das Ionenprodukt des Wassers zu vermeiden, wenden wir dasselbe Verfahren an wie beim Ammoniak und beziehen beide Konstanten des Ampholyten auf das H-Ion, wie Adams[2]) vorgeschlagen hat. Dies entspricht auch viel besser den neueren Anschauungen über die Dissoziation der Ampholyte, welche von Adams und dann vor allem von Bjerrum[3]) entwickelt worden sind. Ein Ampholyt von der Konstitution NH_2RCOOH wird am einfachsten als Analogon einer zweibasischen Säure aufgefasst, welche stufenweise zwei H-Ionen abdissoziiert. Die als undissoziiert zu betrachtende Molekülart ist aber dann nicht das unelektrische Molekül, sondern das positive Ion. Es bestehen zwei Möglichkeiten der zweistufigen Dissoziation:

I. 1. $^+NH_3 . R . COOH \rightarrow {}^+NH_3 . R . COO^- + H^+$

2. $^+NH_3 . R . COO^- \rightarrow NH_2 . R . COO^- + H^+$

oder

II. 1. $^+NH_3 . R . COOH \rightarrow NH_2 . R . COOH + H^+$

2. $NH_2 . R . COOH \rightarrow NH_2 . R . COO^- + H^+$.

Für die aliphatischen Aminosäuren kommt der Prozess II praktisch in Betracht, und die beiden Dissoziationskonstanten können definiert werden:

$$K_1 = \frac{[^+NH_3 . R . COO^-] . [H^+]}{[^+NH_3 . R . COOH]} = \frac{K_w}{K_b},$$

$$K_2 = \frac{[NH_2 . R . COO^-] . [H^+]}{[^+NH_3 . R . COO^-]} = K_a,$$

wo K_b die früher als „Basenkonstante", K_a die früher als „Säurekonstante" bezeichnete Grösse ist. In Wahrheit beruht aber K_1 auf

[1]) E. R. Bishop, E. B. Kittredge und J. H. Hildebrand, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 135 (1922).

[2]) Loc. cit., S. 150, Fussnote 1.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 147 (1923).

einem Dissoziationsvorgang an der Karboxylgruppe, K_2 auf einem Dissoziationsvorgang an der Stickstoffgruppe; K_2 entspricht dem $\varkappa$ des Ammoniaks. Früher nahm man an, dass beim Glykokoll durch *HCl* die Aminogruppe, durch *NaOH* die *COOH*-Gruppe zur Ionisierung veranlasst werde. Jetzt muss man dafür sagen, dass durch *NaOH* die Ionisierung der Aminogruppe, durch *HCl* die der *COOH*-Gruppe unterdrückt wird, ebenso wie es bei Ammoniumacetat der Fall ist. Dies werden wir zu berücksichtigen haben, wenn wir den Einfluss des Alkohols auf die beiden Dissoziationen des Glykokoll mit seinem Einfluss auf Essigsäure und Ammoniak vergleichen wollen. Die Messungen sind in Tabelle 12 und 13 wiedergegeben. Die Lösungen enthielten

Tabelle 12.

Glykokoll in saurer Lösung. Temperatur 19·5°.

Die Lösungen enthalten je 0·01 Mol Glykokoll und Glykokollchlorhydrat pro Liter.

Alkoholgehalt in Volumprozent	PD gegen Standardacetat	$pH = pK_1'$
0	−115·4	2·54
10	−113·4	2·66
20	−108·8	2·74
30	−103·6	2·83
40	− 96·1	2·96
50	− 87·7	3·11
60	− 78·0	3·28
70	− 66·4	3·48
80	− 53·1	3·70
90	− 48·1	3·79

Tabelle 13.

Glykokoll in alkalischer Lösung. Temperatur 19·5°.

Die Lösungen enthalten je 0·01 Mol Glykokoll und Glykokollnatrium pro Liter.

Alkoholgehalt in Volumprozent	PD gegen Standardacetat	$pH = pK_2'$
0	+ 301·0	9·81
10	+ 301·7	9·82
20	+ 297·9	9·76
30	+ 298·4	9·76
40	+ 298·4	9·76
50	+ 302·6	9·84
60	+ 306·4	9·90
70	+ 311·0	9·98
80	+ 312·4	10·01
90	+ 311·4	9·99

je $^1/_{50}$ norm. Glykokoll und ausserdem ebensoviel Glykokollchlorhydrat in Tabelle 12, bzw. Glykokollnatrium in Tabelle 13, welche Mischungen durch ein geeignetes Mengenverhältnis von Glykokoll und *HCl* bzw. *NaOH* hergestellt wurden. Die Messungen mit *HCl* ergeben pK_1', die mit *NaOH* pK_2'. Wie man aus Tabelle 12 sieht, ändert sich pK_1' zwischen 0 und 90% Alkohol von 2·56 auf 3·69, also um 1·13. Die Säurestärke des Glykokoll, welche an sich schon viel grösser ist als die der Essigsäure, wird durch Alkohol zwar deutlich, aber weniger als die der Essigsäure geschwächt. Der Wert von pK_2' ändert sich aber durch Alkohol so gut wie gar nicht. Die Konstanten des Glykokoll werden also beide durch Alkohol weniger verändert als die der Essigsäure oder des Ammoniaks. Aber trotzdem ist ein bedeutender Unterschied im Verhalten von K_1 und K_2 zu erkennen. K_1 ändert sich viel stärker als K_2, ebenso wie sich die Konstante der Essigsäure stärker ändert als die des Ammoniaks. Dieser Befund steht in schöner Übereinstimmung mit der neueren Auffassung von der Dissoziation des Glykokoll. Wenn man K_1 auf einen Vorgang an der Aminogruppe, K_2 auf einen solchen an der *COOH*-Gruppe beziehen wollte, gemäss der älteren Auffassung, so wäre die Wirkung des Alkohols unverständlich. Die erhaltenen Daten führen etwa zu folgender Vorstellung: Es ist sowohl die Alkoholempfindlichkeit der Karboxylgruppe im Glykokoll kleiner als in der Essigsäure, wie auch die Alkoholempfindlichkeit der Aminogruppe im Glykokoll kleiner als im Ammoniak. Aber immerhin bleibt die Karboxylgruppe für Alkohol empfindlicher als die Aminogruppe.

Diese Befunde und Vorstellungen haben nun wieder einen Einfluss auf die Theorie der Titration der Aminosäuren in alkoholischer Lösung, welche nach einigen vorläufigen Untersuchungen von Vorländer[1]) und Birkner[2]) als Methode von Foreman[3]) und besonders von Willstätter und Waldschmidt-Leitz[4]) sowie von L. Y. Harris[5]) eingeführt wurde. Diese Autoren, obwohl im einzelnen sich ihre Auffassungen nicht ganz decken, stimmen im Prinzip darin überein, dass die Titrierbarkeit der Aminosäuren in Alkohol auf einer gewissen Ausschaltung der Aminogruppe beruhe, den Harris geradezu mit der Wirkung des Formaldehyds bei der Sörensenschen Methode vergleicht. Dass die Wirkung des Alkohols hauptsächlich in einer Änderung der Eigen-

[1]) Ber., A **341**, 1, 76 (1905); Ber., B **52**, 309, 311 (1919).
[2]) Journ. of. Biol. Chemie **38**, 245 (1919).
[3]) Bioch. Zeitschr. **14**, 451 (1920).
[4]) Ber. **54** (2), 2988 (1921).
[5]) Proc. Roy. Soc., B, **95**, 440, 500 (1923).

schaften des Indikators bestehe, wird von mehreren Autoren geradezu in Abrede gestellt. In Wirklichkeit werden natürlich sowohl die Eigenschaften der Aminosäure wie des Phenolphtalein durch den Alkohol geändert. Unsere Messungen zeigen aber, dass die wesentliche Änderung den Indikator betrifft. Die Aminogruppe würde die Titrierbarkeit der Karboxylgruppe überhaupt nicht stören, da K_1 und K_2 sehr verschieden voneinander sind, nur ist der Umschlagspunkt des Phenolphtaleins in wässeriger Lösung nicht im Äquivalenzpunkt der Titration gelegen. Durch Alkohol wird er dorthin verschoben. Dazu kommt noch der von Hildebrandt[1]) hervorgehobene Umstand, dass beim Titrieren sehr schwacher Säuren in Alkohol der *pH*-Sprung im Äquivalenzpunkt der Titration grösser ist als im Wasser. Mit Alizaringelb *R* kann man Glykokoll auch in wässeriger Lösung ziemlich gut wie eine Karbonsäure titrieren, wenn auch nicht so gut wie mit Phenolphtalein in Alkohol, ähnlich wie es vorher bei der Titration von Ammoniaksalzen beschrieben worden ist.

p-Aminobenzoesäure.

Bei den aromatischen Aminosäuren erfolgt nach Bjerrum die Dissoziation nicht nur nach dem Schema I (S. 152), sondern auch nach II. Wenn die Dissoziation ganz nach II verliefe, so hätte die Konstante der ersten Stufe K_1 die Bedeutung: $K_1 = \frac{K_w}{K_b}$, wo K_b die Basenkonstante nach der alten Auffassung, und K_2 wäre $= K_a$. Umgekehrt wie beim Glykokoll würde sich dann K_1 auf einen Vorgang an der Aminogruppe, K_2 auf einen solchen an der *COOH*-Gruppe beziehen. Aus den Untersuchungen von Bjerrum lässt sich noch nicht entscheiden, welche von beiden Möglichkeiten überwiegt. Unsere Versuche ergeben folgendes (siehe Tabelle 14). Umgekehrt wie bei Glykokoll, ändert sich pK_1 so gut wie gar nicht, während pK_2 sich sehr stark ändert, bis zu 80% Alkohol um 2·81, also noch stärker als bei der Essigsäure (1·99), ja sogar noch mehr als bei der Benzoesäure (2·42). Wir haben an dem Fall des Glykokolls das Prinzip abgeleitet, dass innerhalb desselben Moleküls die Karboxylgruppe empfindlicher gegen Alkohol ist als die Aminogruppe. Wir dürfen dieses Prinzip wohl als allgemein betrachten und hätten dann ein Mittel in der Hand um zu entscheiden, ob K_1 überwiegend einem Dissoziationsvorgang an der Karboxylgruppe entspricht, wie beim Glykokoll, oder an der Amino-

[1]) Loc. cit.

gruppe. Bjerrum hat die Entscheidung dieser Frage noch offen gelassen und kommt nur zu dem Schluss, dass bei den aromatischen Aminosäuren das unelektrische Molekül und das Zwitterion etwa in Mengen gleicher Grössenordnung nebeneinander bestehen, derart, dass ihr Mengenverhältnis höchstens sich wie 1 : 10 verhält. Welche von beiden Molekülarten die überwiegende ist, kann aus Bjerrums Untersuchungen nicht abgeleitet werden. Da die Alkoholempfindlichkeiten der beiden Dissoziationskonstanten sich umgekehrt verhalten wie bei der Essigsäure, liegt der Schluss nahe, dass bei der Aminobenzoesäure die unelektrische Molekülart die überwiegende Form ist, umgekehrt wie beim Glykokoll, und dass K_1 überwiegend durch einen Dissoziationsvorgang an der Karboxylgruppe, K_2 überwiegend einen solchen an der Aminogruppe zum Ausdruck bringt.

Tabelle 14.

p-Aminobenzoesäure. Temperatur 20·5°.

1 ccm 0·5 mol. alkoholische Lösung von *p*-Aminobenzoesäure + 0·5 ccm 0·5 mol. wässerige *HCl* (in I) bzw. *NaOH* (in II), auf 25 ccm aufgefüllt; also $^1/_{50}$ mol. freie Aminobenzoesäure und ebensoviel von ihrem Salz.

I. Mit *HCl*.

Alkoholgehalt in Volumprozent	PD	$pH = pK_1$
4	406·8	2·75
20	399·3	2·62
40	397·5	2·59
60	397·5	2·59
80	397·5	2·59

II. Mit *NaOH*.

Alkoholgehalt in Volumprozent	PD	$pH = pK_2$
4	534·0	4·94
20	558·5	5·36
40	605·4	6·16
60	652·5	6·97
80	697·7	7·75
95	735·2	8·39

m-Aminobenzoesäure.

Die Tabelle 15 zeigt, dass die Verhältnisse bei *m*-Aminobenzoesäure ganz ähnlich liegen. K_1 wird so gut wie gar nicht geändert, K_2 aber sehr stark, um 2·02 bis 80% Alkohol. Die Änderung ist kleiner als bei der *p*-Verbindung, und etwa ebenso gross wie bei Essigsäure (1·99).

Tabelle 15.

m-Aminobenzoesäure. Temperatur 18°.

2·5 ccm 0·1 mol. wässerige Lösung von *m*-Aminobenzoesäure und 1·25 ccm 0·05 mol. *HCl* (in I) bzw. *NaOH* (in II) werden auf 25 ccm aufgefüllt; die Lösungen enthalten also pro Liter 0·005 Mol freie Aminobenzoesäure und ebensoviel von ihrem Salz.

I. Mit *HCl*.

Alkoholgehalt in Volumprozent	PD	$pH = pK_1$
0	426·8	3·08
20	428·6	3·11
40	431·0	3·15
60	432·0	3·18
80	430·0	3·14

II. Mit *NaOH*.

Alkoholgehalt in Volumprozent	PD	$pH = pK_2$
0	526·5	4·81
20	531·7	4·90
40	557·0	5·34
60	599·5	6·07
80	643·0	6·83

o-Aminobenzoesäure.

Die Verhältnisse sind ganz ähnlich, starke Änderung von K_2, stärker als bei Essigsäure, aber fast keine Änderung von K_1 (Tabelle 16).

Tabelle 16.

1 ccm alkoholische 0·5 mol. Lösung von *o*-Aminobenzoesäure + 0·5 ccm 0·5 mol. wässerige *HCl* (in I) bzw. *NaOH* (in II), auf 25 ccm aufgefüllt. Die Lösung enthält also pro Liter je 0·01 Mol Aminobenzoesäure und ihr Salz.

Alkoholgehalt in Volumprozent	PD	$pH = pK_1'$
I. Mit *HCl*. Temperatur 19°.		
4	386·6	2·23
20	384·6	2·36
40	382·7	2·32
60	385·7	2·38
80	384·3	2·35
II. Mit *NaOH*. Temperatur 18°.		
4	539·4	5·03
20	554·5	5·29
40	592·1	5·95
60	633·0	6·65
80	675·0	7·38
95	710·0	7·99

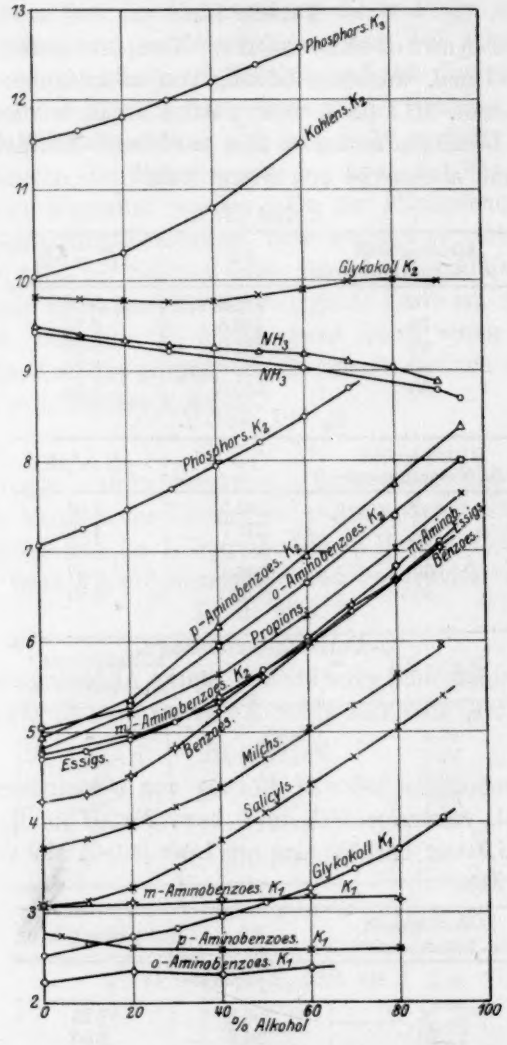

Fig. 1.
Abszisse: Volumprozent Alkohol. Ordinate: pK'.

Zusammenfassung.

Um den Einfluss des Alkohols auf die Dissoziation der schwachen Elektrolyte quantitativ zu bestimmen, wird der Begriff „der auf eine alkoholische Lösung reduzierten Dissoziationskonstanten“ eingeführt. Diese ist nicht identisch mit der eigentlichen thermodynamischen Dis-

soziationskonstante, sie gestattet aber den Unterschied der verschiedenen Elektrolyte in ihrem Verhalten gegen Alkohol quantitativ wenigstens relativ zu messen. Alle Dissoziationskonstanten, nicht nur die der Säuren, sondern auch die der Basen werden dabei auf *H*-Ionen bezogen, so dass die Dissoziation eines amphoteren Elektrolyten in derselben Form dargestellt wird wie die zweistufige Dissoziation einer zweibasischen Säure. Auf diese Weise zeigt sich, dass der Einfluss des Alkohols auf die verschiedenen Karbonsäuren ziemlich gleichartig ist. Von den untersuchten Säuren zeichnet sich die Benzoesäure durch eine besonders grosse Empfindlichkeit gegen Alkohol aus. Dagegen ist der Einfluss des Alkohols auf die Dissoziationskonstante des Ammoniaks in unserem Sinne sehr viel kleiner.

Wenn man die beiden Dissoziationskonstanten einer Aminosäure auf die *H*-Ionen bezieht und die in saurer Lösung gemessene Konstante als K_1, die in alkalischer Lösung gemessene als K_2 bezeichnet, so findet man eine verschiedene Empfindlichkeit von K_1 und K_2 gegen Alkohol. Beim Glykokoll ist K_2, bei den aromatischen Aminosäuren K_1 die gegen Alkohol unempfindlichere Konstante. Es wird versucht, diesen Umstand zur Klärung einer noch unentschiedenen Frage über die Dissoziationsvorgänge der aromatischen Aminosäuren zu verwerten. Ferner werden die Befunde für die Theorie der azidimetrischen Titration in alkoholischen Lösungen verwertet.

Das nebenstehende Diagramm (Fig. 1) gibt eine Gesamtübersicht über die Befunde.

Nagoya (Japan), Biochem. Institut der „Aichi" Medizinischen Universität.
1. Dezember 1924.

Bücherschau.

Chemie der freien Radikale; Entwicklungsgang und gegenwärtiger Zustand der Lehre von den freien Radikalen von Paul Walden. II. Band: Aus Chemie und Technik der Gegenwart. Herausgegeben von Dr. Walter Roth in Coethen. 351 Seiten mit 21 Abbildungen im Text. S. Hirzel, Leipzig 1924.

Im Juni 1922 hat P. Walden die Teilnehmer an einer kleinen internationalen Zusammenkunft in Utrecht durch einen ungemein frischen Vortrag über die freien Radikale überrascht. Die Vertiefung der damaligen Studien hat die vorliegende umfassende Monographie über das Gebiet entstehen lassen, die M. Gomberg, „der vor bald 25 Jahren das erste freie Radikal Triphenylmethyl entdeckte" usw. zugeeignet ist.

Wir erinnern uns daran, dass Walden schon im Jahre 1902 der Frage nach dem ionogenen Charakter der Kohlenstoffradikale experimentell näher trat, dass er die Leitfähigkeit von Triphenylchlormethan und kurz darauf auch die von Triphenylmethyl selbst in flüssigem Schwefeldioxyd feststellte. Das Interesse für die freien Radikale ist also wach geblieben.

Wie der grosse Umfang der Arbeit schon andeutet, ist hier nicht nur monographische Systematik geleistet, sondern der Verfasser durchzieht in seiner temperamentvollen Art das Radikalgebiet mit einem Heer von Kritiken, Fragen und Problemstellungen. Wenn auch der eingewurzelte Radikalchemiker hierbei nicht immer zu folgen vermag, so begrüsst er doch mit Freude viel wertvolle Anregung von seiten des physikalisch-chemischen Fachgenossen.

Einem glänzend geschriebenen Überblick über die Entwicklungsgeschichte der Radikalchemie folgt der fast lückenlose systematische Hauptteil des Werkes. Nur eine sachliche Richtigstellung: Die Isomerie des (α- und β-) Tribiphenylmethyls ist von Schlenk schon längst aus der Welt geschafft. Nach den freien Radikalen des Kohlenstoffs werden die des zwei- und vierwertigen Stickstoffs, des einwertigen Sauerstoffs und die von verschiedenen Metallen abgeleiteten Radikale behandelt.

Der Begriff Radikal ist in der Auffassung nicht immer ganz scharf geprägt. So können wir z. B. nicht finden, dass die Ionen auch zu den „freien Radikalen" zu rechnen seien; im Gegenteil, es besteht, schon valenzelektronisch, der gleiche Gegensatz wie zwischen Ion und freiem Atom; diesem muss das freie Radikal an die Seite gestellt werden.

Der Frage nach dem Auftreten freier Radikale als Zwischenstufen bei chemischen Reaktionen ist ein besonderes Kapitel gewidmet.

Den Hauptnutzen von der in dem Buch niedergelegten Leistung wird der Organiker haben. Aber auch der Physikochemiker, der sonst die Chemie der Kohlenstoffverbindungen etwa wie ein Naturschutzgebiet schont, sollte hier die Vermittlerhand Waldens ergreifen. Nicht nur aus freundlichem Wohlwollen, zu erfahren, was die Kollegen von der Kohlenstoffchemie in den letzten 25 Jahren auf einem ihrer bevorzugten Gebiete getrieben haben.

H. Wieland.